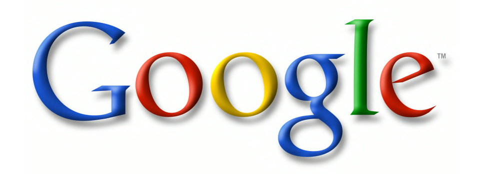
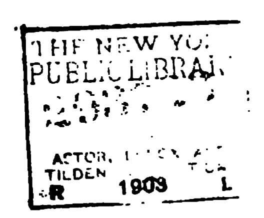









THE NEW YO
PUBLIC LIBRAR
ASTOR,
TILDEN
R 1903 L

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1894

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1903

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer, W. Kerp

und

G. Minunni

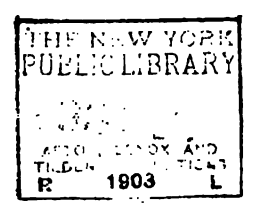
Für 1894

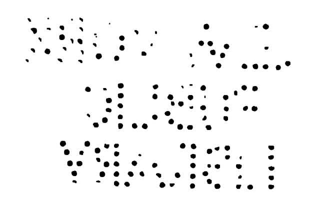
3

Dritter Theil

Organische Chemie von Campher bis Schluss; Analyse anorganischer und organischer Stoffe; Register

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1903


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
1903



Campherarten.

J. Bertram und H. Walbaum. Ueber Isoborneol[1]. — Das Camphen wird beim Erwärmen mit einem Gemisch von Essigsäure und kleinen Mengen von Mineralsäuren in einen Ester, $C_{10}H_{17}OCOCH_3$, umgewandelt, aus welchem durch Erhitzen mit alkoholischem Kali *Isoborneol*, $C_{10}H_{18}O$, erhalten wird. Dieser Alkohol krystallisirt aus Petroläther in federartigen Blättchen und schmilzt im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bei 212°. Leicht löslich in Alkohol-Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser. Borneol (Schmelzp. 204°) krystallisirt hexagonal ($a : c = 1 : 2,83$), Isoborneol hat $a : c = 1 : 1,41$. *Isobornylphenylurethan*, $C_6H_5NH.COO.C_{10}H_7$, aus Isoborneol und Phenylisocyanat, schmilzt wie Bornylphenylurethan bei 138 bis 139°. Trotz des gleichen Schmelzpunktes sind beide Verbindungen verschieden, weil sie mit alkoholischem Kali die verschiedenen Alkohole regeneriren. Beim Erwärmen von Isoborneol mit Bromal entsteht der Körper $CBr_3.COH.OHC_{10}H_{17}$ vom Schmelzp. 71 bis 72°. Die entsprechende Verbindung des Borneols bildet prismatische Krystalle vom Schmelzp. 98 bis 99°. Die Chloralverbindung des Isoborneols ist eine zähflüssige, farblose Masse. Durch Kochen des Isoborneols mit Säureanhydriden oder besser mit den organischen Säuren bei Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsäuren erhält man die Ester des Isoborneols:

	Siedep.	Spec. Gew.
Isobornylformiat . . .	100° bei 14 mm Druck	1,017 bei 15°,
Isobornylacetat	107° „ 13 mm „	0,9905 „ 15°.

Das Isoborneol liefert beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink am Rückflufskühler Camphen vom Siedep. 159 bis 160° und Schmelzp. 50°. Borneol (Schmelzp. 203 bis 204°), links-Borneol und rechts-Borneol sind gegen wasserentziehende Mittel sehr beständig. Durch Erhitzen von Isoborneol mit Methylalkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht der *Methyläther* vom Siedep. 192 bis 193° und specifischen Gewichte bei 15° = 0,9265. Der Aethyläther siedet bei 203 bis 204° und hat spec. Gew.

[1] J. pr. Chem. [2] 49, 1—15.

= 0,907 bei 15°. Beide Aether sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, an Camphen erinnerndem Geruch. Borneol und links-Borneol liefern bei der gleichen Behandlung keine Aether. Der *Methylenäther des Isoborneols* schmilzt bei 167°, der Methylenäther des Borneols besitzt den gleichen Schmelzpunkt, ist aber erheblich schwerer löslich in Petroläther und Alkohol. Bei der Oxydation liefern beide Borneole den gleichen Campher vom Schmelzp. 177° (Oxim, Schmelzp. 118 bis 119°). Das durch Reduction des Camphers entstehende Borneol vom Schmelzp. 206 bis 207° (Handelsborneol) stellt ein Gemisch von Borneol und Isoborneol dar. In dem von den Verfassern untersuchten Präparate dürften etwa 80 Proc. Borneol und 20 Proc. Isoborneol enthalten sein. *Min.*

G. Bouchardat und J. Lafont. Ueber die synthetischen Borneole[1]). — Bertram und H. Walbaum haben auf Grund der Krystallbestimmungen von Traube die Isomerie der Camphenborneole mit natürlichen Borneolen erkannt. Zu einem ähnlichen Resultate kommen Verfasser bei den *Terebentenborneolen.* Das *Camphenborneol* haben sie dargestellt, indem sie eine Mischung gleicher Gewichtstheile Camphen und krystallisirter Essigsäure und ein Drittel des Gewichts Schwefelsäure, die mit Essigsäure verdünnt war, auf einander einwirken liefsen. Es entsteht hierbei vorwiegend der Essigsäureester neben wenig eines *neuen Derivates* von Camphen und Borneol, dessen Formel $C_{20}H_{34}O_2$ ist, und das bei 20 mm Druck bei 187° siedet. Die Camphenborneole sind löslicher in Petroläther, als die Terebentenborneole und die natürlichen Borneole, sie bilden kleinere Krystalle, sublimiren, können bei einem Druck von 760 mm nur sehr vorsichtig destillirt werden und sind weniger beständig als ihre Isomeren. Schon bei einer Temperatur von wenig über 250° zerfallen sie. Bei der Oxydation geben die Camphenborneole Campher mit denselben Eigenschaften wie Campher, die aus anderen Borneolen dargestellt sind. *Tr.*

G. Bouchardat und J. Lafont. Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphen[2]). — Fügt man zu inactivem Camphen tropfenweise das Zehntel seines Gewichtes monohydratischer Schwefelsäure und kühlt, um die Bildung von Polymeren zu vermeiden, ab, so erhält man eine wenig gefärbte, homogene Flüssigkeit. Nach 24 stündigem Stehen rührt man das Product um und wäscht

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 269—272; Compt. rend. 118, 248—250. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 902—904; Compt. rend. 119, 85—87.

mit Wasser. Die Waschwässer werden dann mit Natron im Ueberschufs versetzt und destillirt. Man gewinnt so ein *Borneol des inactiven Camphens* vom Schmelzp. 210°, das bei der Oxydation inactiven Campher liefert. Das Borneol, $C_{10}H_{18}O$, herrührend von der Zersetzung einer Camphenschwefelsäure durch Alkali, wird nur in geringer Menge erhalten. Wird das Oel, das nach dem Vermischen des ursprünglichen, sauren Reactionsproductes mit Wasser auf letzterem schwimmt, mit Wasserdämpfen destillirt, so geht unverändertes Camphen über. Der nicht mit Wasserdämpfen übergehende Antheil des Oeles ist sehr dick und setzt eine krystallinische Substanz ab, die durch Umkrystallisiren aus Aether rhombische oder lange prismatische Krystalle liefert von der Formel $C_{20}H_{34}O$, dem Schmelzp. 90 bis 91° und dem Siedep. 322°. Verschiedene Reactionen, die Verfasser mit diesem Körper ausführten, sprechen dafür, dafs der Körper von der Formel $C_{20}H_{34}O = C_{10}H_{16}(C_{10}H_{18}O)$ der *Aether des inactiven Camphenborneols* ist. Aufser diesem Aether enthält das dickliche Oel noch Polymere vom Camphen, besonders die Verbindung $C_{20}H_{32}$. (Im Original finden sich die Verbindungen mit den alten Formeln angegeben.) *Tr.*

G. Perrier. Metallorganische Verbindungen des Borneols, des Camphers und des Monochlorcamphers mit Aluminiumchlorid [1]). — In einem Kolben löst man 10 g Borneol in 40 cm Schwefelkohlenstoff, fügt 8 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt schliefslich eine halbe Stunde den Kolben, der mit einem Rückflufskühler verbunden ist, auf dem Wasserbade. Man erhält so eine rothe, trübe Flüssigkeit, die beim Erkalten das Reactionsproduct krystallinisch ausscheidet. Die Krystalle sind in Folge geringer Unreinheiten rosa gefärbt, sind an der Luft sehr veränderlich, werden lebhaft von Wasser zersetzt und entsprechen der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2Al_2Cl_6$, bestehen also aus einer Verbindung von *Borneol* und *Aluminiumchlorid*. Unter denselben Bedingungen vereinigt sich auch *Campher* und *Aluminiumchlorid* zu dem Körper $(C_{10}H_{16}O)_2Al_2Cl_6$, sowie der *Monochlorcampher* und *Aluminiumchlorid* zu der Verbindung $(C_{10}H_{15}ClO)_2Al_2Cl_6$. Die Campherverbindung bildet kleine Blättchen, diejenige des Chlorcamphers grofse, weifse Blätter. Auch Eisenchlorid giebt mit diesen drei Körpern Verbindungen. *Tr.*

Adolf Baeyer und O. Manasse. Ueber die Einwirkung von Nitrosochlorid auf Menthon [2]). — Die Versuche der Ver-

---

[1]) Compt. rend. **119**, 276—277. — [2]) Ber. 27, 1912—1915.

fasser, ein Orthonitrosoketon des Menthons nach der Methode von Claisen und Manasse (Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat) darzustellen, schlugen fehl. Bei der Behandlung des Menthons (Formel I) mit Amylnitrit und Salzsäure wird ein tertiäres Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt, während gleichzeitig, und zwar der Hauptmenge nach, eine Sprengung des Ringes unter Wasseraufnahme stattfindet. Es entsteht so aus dem Nitrosomenthon (II) die *Dimethyl-(2-6)-oximido-(3)-octansäure* (III).

```
     CH3\ /H                 CH3\ /H                 CH3\ /H
         C                       C                       C
       /1  \                   /   \                   /   \
   H2C 6    2 CH2          H2C      CH2            H2C      CH2
I.    |      |        II.     |      |        III.    |      |
   H2C 5  4 3 CO           H2C      CO             H2C      CO2H
       \   /                   \   /                   \
         C                       C                      C:NOH
    C3H7/ \H                C3H7/ \NO                    .
                                                        C3H7
```

$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \\ CH_3.\overset{\cdot}{C}H.C(NOH).CH_2.CH_2.\overset{\cdot}{C}H.CH_2.CO_2H \end{array}$$

Dimethyl(2,6)oximido(3)octansäure.

Diese Säure krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 98,5°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in heifsem Wasser, in Alkalien und in Säuren. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Hydroxylamin und die Oxymenthylsäure von Arth gespalten und ist demnach mit der Menthoximsäure von Mehrländer identisch. Das tertiäre *Nitrosomenthon*, $C_{10}H_{17}O_2N$, krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzp. 112,5°. Der Körper ist in Alkalien und Säuren unlöslich; die Lösungen in Alkohol und Benzol färben sich beim Erhitzen durch Zersetzung der Substanz erst blau und dann grün. *Min.*

O. Manasse und H. Rupe. Ueber die Oxydation des Menthons [1]). — Ebenso wie das Pulegon und das Menthol liefert auch Menthon bei der Oxydation mit 4 proc. Permanganatlösung in der Kälte *β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, vom Schmelzp. 88,5 bis 89° in quantitativer Ausbeute. Das Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4Cu$, verwandelt sich beim Stehen unter Wasser in feine, blaugrüne Prismen. Die Säure zeigt $[\alpha]_D = + 8{,}42$ und $K = 0{,}00397$. Beim Kochen mit Acetylchlorid bildet die Säure ein Anhydrid, welches ein wasserhelles Oel ist und schon beim Stehen an der Luft von selbst wieder in die Säure übergeht. Die Adipinsäure läfst sich nicht

[1]) Ber. 27, 1818—1822.

anhydrisiren und es spricht dies für die Ansicht, dafs durch den Eintritt von Alkyl in Dicarbonsäuren die Carboxylgruppen einander genähert werden. Die Oxydation des Menthons verläuft derjenigen des Menthols analog:

```
      CH.C3H7            CO.C3H7             COOH
CH2/    \CO        CH2/     COOH       CH2/     COOH
   |     |            |      |            |      |
CH2\    /CH2       CH2\    /CH2        CH2\    /CH2
      CH.CH3             CH.CH3              CH.CH3.
```

Von der als Zwischenproduct entstehenden Ketosäure wurden nur Spuren isolirt, da sie in Wasser leicht löslich ist und sofort zur β-Methyladipinsäure weiter oxydirt wird. *Min.*

Moreau. Ueber das Verhältnifs zwischen dem Rotationsvermögen des Camphers und dem Molekulargewicht einiger Lösungsmittel desselben [1]). — Als Lösungsmittel dienten: aromatische Kohlenwasserstoffe der Zusammenzetzung C_nH_{2n-6}, einwerthige Alkohole der Fettreihe $C_nH_{2n+2}O$, Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und Ester organischer Säuren. Zur Untersuchung gelangten 1-5-10- und 20 proc. Campherlösungen, die, um den Einflufs der Zeit kennen zu lernen, einmal sofort nach ihrer Bereitung, dann nach einer halben Stunde und schliefslich nach Verlauf von sechs Stunden polarimetrisch geprüft wurden. Aus den in zwei Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen zieht Verfasser folgende Schlüsse: 1. Das Rotationsvermögen des Camphers nimmt in Lösung mit der Concentration der Lösung zu. — 2. Es erleidet beim Aufbewahren der Lösung keine Veränderung. — 3. Es bleibt das gleiche bei Anwendung isomerer Lösungsmittel, z. B. in o- und m-Xylol, in Cumol, Mesitylen und Pseudocumol, in Propyl- und Isopropylalkohol u. s. w. — 4. Für die verschiedenen Verbindungen einer homologen Reihe bleibt der Einflufs der Concentration, wenn sie als Lösungsmittel verwandt werden, auf das Rotationsvermögen des Camphers der gleiche; dasselbe nimmt zu mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels und zwar proportional mit demselben. — 5. Man kann nach diesen Versuchsergebnissen folgern, dafs es sich bei der Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf den Campher um eigentliche Verbindungen handelt, deren Bildung sich mittelst der stereochemischen Gesetze von Guye erklären liefse. *Rh.*

J. Bredt. Ueber die Constitution des Camphers und einiger seiner Derivate [2]). — Unter den bisher für den *Campher* aufgestellten

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 14—19. — [2]) Ber. 26. 3047—3057.

Constitutionsformeln vermochte keine, alle Reactionen und Umwandlungen dieser Verbindung befriedigend zu erklären. Verfasser ist auf Grund des Studiums der Oxydationsproducte des Camphers zu einer neuen Auffassung der Constitution desselben gelangt. Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehen als Hauptproducte neben einander: *Champhersäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, *Camphansäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, und *Camphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$. Andererseits wird Camphansäure aus Camphersäure und Camphoronsäure aus beiden durch Oxydation erhalten; sie stehen mithin in engem Zusammenhange mit einander. Bei langsamer Destillation zerfällt die *Camphoronsäure* nun wesentlich in *Isobuttersäure* und *Trimethylbernsteinsäure*, sowie Kohlendioxyd, Wasser und Kohle. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dafs die Camphoronsäure drei Carboxyle enthält, ergiebt sich für die Säure die Constitution einer Trimethyltricarballylsäure, deren Spaltung in Isobuttersäure und Trimethylbernsteinsäure nach folgender Gleichung erfolgt:

```
  (CH3)2 C . COOH
         |                                    (CH3)2 . C . COOH
2  CH3 . C . COOH = 2(CH3)2 . CH . COOH +             |            + 2 CO2 + C.
         |                                     CH3 CH . COOH
       CH2 . COOH
```

Der nahe Zusammenhang, in welchem die drei oben als Oxydationsproducte des Camphers aufgeführten Säuren mit diesem und unter einander stehen, führt zu der weiteren Annahme, dafs alle diese Verbindungen die Kohlenstoffgruppirung der Trimethylbernsteinsäure enthalten. Daraus ergeben sich folgende neue Constitutionsformeln und Uebergänge:

```
CH2———CH—   CH2        CH2—CH—COOH        CH2—C(OH)—COOH
|      |     :    3 O   |   |              O  |    |
| CH3 . C . CH3  :  ——→  |CH3.C.CH3       ——→ |CH3.C.CH3
|      |     :          |   |                 |    |
CH2 - - C— — -CO        CH2—C——COOH         CH2—C—COOH
        |                   |                    |
       CH3                 CH3                  CH3
     Campher            Camphersäure      Hydroxycamphersäure
                                            (Camphansäure)

             COOH    CO.COOH               COOH    COOH
 3 O—H2O      :        |          O—CO2    |        |
 ———→         :   CH3 . C . CH3   ———→     |   CH3 . C . CH3
                       |                   |        |
             CH2———————C—COOH              CH2  —   C—COOH
                       |                            |
                      CH3                          CH3
 Hypothetisches Zwischenproduct.              Camphoronsäure.
```

Die *Bromcamphersäure* enthält an Stelle des tertiären Hydroxyls der Hydroxycamphersäure ein Bromatom und die Camphansäure geht aus der gebromten Säure unter Bromwasserstoff-Abspaltung und Schliefsung des Laktonringes hervor. Auch die *Dinitrocapronsäure*, welche durch andauernde Einwirkung von Salpetersäure auf Campher entsteht, ordnet sich gut in die Reihe ein. Sie kann als eine Trimethylbernsteinsäure betrachtet werden, in welcher Wasserstoff und Carboxyl an demselben Kohlenstoffatom durch zwei Nitrogruppen ersetzt sind:

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2.C.COOH \\
\quad\quad\;\; | \\
CH_3-C{<}^{NO_2}_{NO_2}
\end{array}
$$

Die Bildung des *p-Cymols* aus Campher unter Wasserabspaltung erfolgt nach der neuen Constitutionsformel unter Aufsprengung des Pentamethylenringes, dadurch bedingte Verschiebung eines Atoms Wasserstoff und Bildung einer Isopropylgruppe. Eine ähnliche Umlagerung ist bei der Ueberführung der Camphersäure in *Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure)* durch die Kalischmelze anzunehmen. Dagegen geht die Umwandlung bei der Bildung des *Campherphorons* durch Destillation des camphersauren Calciums in etwas anderer Weise vor sich:

$$
\begin{array}{l}
CH_2-CH-COO \\
| \quad CH_3C.CH_3 \qquad >Ca \\
CH_2-C-COO \\
\quad\;\; | \\
\quad\; CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{l}
\qquad\quad C(CH_3)_2 \\
\qquad\quad \vdots \\
CH_2-C \\
\qquad\qquad >CO \\
CH_2-CH-CH_3
\end{array}
+ CaCO_3.
$$

Das Phoron ist somit ein Abkömmling des Ketopentamethylens. Auch die Entstehung von *Hexa-* und *Tetrahydrometaxylol* aus Camphersäure findet aus der neuen Formel ihre ungezwungene Erklärung, indem man nur anzunehmen braucht, dafs sich der Pentamethylenring unter Inanspruchnahme eines Methyls zum Hexamethylenring erweitert. Die Umwandlung von β-Aethylpyrrol zu γ-Methyldihydropyridin ist ein ganz analoger Vorgang. Der Uebergang des *Campheroxims* in *Campholensäurenitril* verläuft nach Ansicht des Verfassers in zwei Reactionen. Zunächst erleidet das Campheroxim eine sogenannte Beckmann'sche Umlagerung in analoger Weise, wie sich Isonitrosocampher in Camphersäureimid umlagert. Jedoch kann beim Campheroxim die Umlagerung in zweifacher Weise vor sich gehen:

```
                                            I.
CH2——CH——CH2                          CH2——CH—CH2
|      |      |                          |      |   \
| CH3.C.CH3  |                   ↗      CH3.C.CH3  >NH
|      |      |                          |      |   /
CH2 ——C————C=NOH                       CH2——C - - CO
       |                                        |
       CH3                          ↘          CH3
                                            II.
                                       CH2——CH——CH2
                                       |      |      |
                                        CH3.C.CH3
                                       |      |
                                       CH2——C      CO
                                              \   /
                                            CH3NH.
```

In der zweiten Phase tritt Umlagerung in *Campholensäureamid* ein, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

```
        I.                          II.
CH2——C=CH2                  CH2——CH——CH2
|      |                     |      |
| CH3.C.CH3                 | CH3.C.CH3 |
|      |                     |      |
CH2——C—CONH2                CH= - C      CONH2
       |                            |
       CH3                          CH3.
```

Die Bildung des Nitrils durch wasserentziehende Mittel ist ohne Weiteres verständlich. Nach Verfasser ist die Formel II die wahrscheinlichere, wie sich aus dem Zusammenhange der *Campholensäure* mit dem *Campholen* und der *Campholsäure* ergiebt. Beide Säuren liefern Campholen, die letztere unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser, die erstere unter Verlust von Kohlendioxyd. Dem Campholen und der Campholsäure kommen daher die Formeln III und IV zu:

```
        III.                        IV.
CH2——CH—CH3                 CH2——CH—CH3
|      |                     |      |
! CH3—C—CH3                 | CH3.C.CH3
|      |                     |      |
CH====C                      CH2——C—COOH
       |                            |
       CH3                          CH3.
```

Die bei der Oxydation der Campholensäure mit Chromsäure oder Salpetersäure entstehende *Hydroxycamphoronsäure* vom Schmelzp. 165 bis 166° ist anscheinend mit der *Isocamphoronsäure* vom Schmelzp. 166 bis 167° identisch und hat wahrscheinlich die Constitution:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 \text{———} & CH \text{ — } & CH_2 \\ | & | & | \\ COOH & CH_3.C.CH_3 & COOH \\ & | & \\ & COOH, & \end{array}$$

deren Zusammenhang mit der Campholensäureformel ohne Weiteres deutlich ist. Aus den vom Verfasser entwickelten Anschauungen ergeben sich ferner für *Camphen* (I) und *Pinen* (II) Formulirungen, welche sich lediglich durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden und die zahlreichen Beziehungen zwischen beiden Kohlenwasserstoffen ungezwungen erklären.

$$\begin{array}{ccc} & \text{I.} & \\ CH_2 \text{——} & CH \text{——} & CH \\ | & | & \| \\ | & CH_3.C.CH_3 & \| \\ | & | & \| \\ CH_2 \text{——} & C \text{——} & CH \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \text{II.} & \\ CH_2 \text{——} & C \text{==} & CH \\ | & | & | \\ | & CH_3.C.CH_3 & | \\ | & | & | \\ CH_2 \text{——} & C \text{——} & CH_2 \\ & | & \\ & CH_3. & \end{array}$$

Das Terpin entsteht aus dem Pinen durch Addition zweier Moleküle Wasser dann so, dafs sich die Isopropylgruppe bildet, und an beide durch den Brückenkohlenstoff verkettet gewesenen Kohlenstoffatome Hydroxyle treten, wie aus der folgenden Formel hervorgeht:

$$\begin{array}{c} CH(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2\text{—}C(OH)\text{—}CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\text{—}C(OH)\text{—}CH_2 \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Kp.

J. Bredt. Ueber die Constitution des Camphers. II [1]). — Verfasser untersucht die verschiedenen Nebenproducte, welche bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure aufser den Hauptproducten (Camphersäure, Camphansäure und Camphoronsäure) entstehen, um für die von ihm aufgestellte Campherformel I weitere Beweise beizubringen. Das Säuregemenge wurde durch Esterification und darauf folgende fractionirte Destillation im Vacuum getrennt. In der Fraction vom Siedepunkte 90 bis 95° (bei 14 mm) waren enthalten *Oxalsäureester* und *Dimethylmalonsäureester*; die freie *Dimethylmalonsäure* schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Die bei 100 bis 102° (14 mm) siedende Fraction bestand aus *Bernsteinsäureester* und *Trimethylbernsteinsäureester*. Die diesen Estern entsprechenden Säuren wurden nach der Ver-

[1]) Ber. 27, 2092—2099.

seifung durch Vermittelung ihrer Anhydride getrennt. In dem Schema I des Camphers ist auf der linken Seite die Atomgruppirung II der Bernsteinsäure, in der Mitte die Kohlenstoff-Wasserstoffanordnung der Dimethylmalonsäure (III) und Trimethylbernsteinsäure (IV) bereits enthalten.

```
        I.                  II.          III.            IV.
CH2———CH———CH2          CH2.C            C               C
|      ·     |          |                ·               ·
|  CH3.C.CH3 |          CH2.C       CH3.C.CH3       CH3.C.CH3
|      ·     |                           ·               ·
CH2———C —   CO                           C               C
       ·                                                 ·
      CH3                                               CH3.
```

Gegen die Formel des Verfassers wendet Ossian Aschan[1]) ein, dafs es nicht gelingt, dem Bromcampher Bromwasserstoff zu entziehen und auf diesem Wege einen ungesättigten Campher zu erhalten. Angeli[2]) hat aber gezeigt, dafs der Amidocampher durch salpetrige Säure eine Diazoverbindung

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CN_2 \\ \cdot \\ CO \end{matrix}\right.$$

liefert, welche beim Erhitzen N_2 abspaltet und einen ungesättigten Campher (V) erzeugt, welcher den Carbonylrest des Camphers unverändert enthält. Aschan bestreitet auch die Richtigkeit der vom Verfasser angenommenen Constitution der Camphersäure. Da das Bromcamphersäureanhydrid bei längerem Kochen mit Chinolin keinen Bromwasserstoff abspaltet, so ist Aschan der Ansicht, das bromirte Kohlenstoffatom der Bromcamphersäure könne nicht einem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoff benachbart sein. Dieser Einwand ist aber hinfällig, denn Reyher[3]) hat festgestellt, dafs die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromcamphersäureanhydrid (VI) beim Kochen mit Wasser in zwei Richtungen erfolgt unter Bildung von Camphansäure (VII) und Isocamphansäure (VIII).

```
          V.                          VI.
CH2———CH═══CH              CH2———CBr———CO
|      ·     |             |      ·      \
| CH3.C.CH3  |             | CH3.C.CH3    >O
|      ·     |                    ·      /
CH2———C —  — CO            CH2———C    —CO
       ·                          ·
      CH3                        CH3
```

---

[1]) Vgl. das folgende Referat. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 453; dieser JB., S. 1733 ff. — [3]) Inauguraldissertation, Leipzig 1891.

VII.

```
CH2——C——————COOH
     .
|  CH3.C.CH3 O
     .     .
CH2——C——————CO
     .
     CH3
```

VIII.

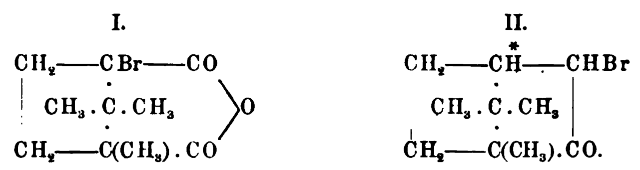
```
CH===C———COOH
     .
| CH3.C.CH3
     .
CH2——C———COOH
     .
     CH3.
```

Das Verhalten des Bromcamphersäureanhydrids spricht demnach für die vom Verfasser angenommene Camphersäureformel. *Min.*

Ossian Aschan. Ueber die Campherformel von Bredt [1]). — Die neuen Formeln für Campher und seine Derivate, die J. Bredt [2]) aufgestellt hat, nehmen auf die Ergebnisse der neuesten Arbeiten in der Campherreihe Rücksicht. Nach der Ansicht des Verfassers stellt aber die Formel von Bredt noch nicht den definitiven Ausdruck für die Constitution des Camphers dar. Betrachtet man die Formel I des Bromcamphersäureanhydrids, die aus der Campherformel von Bredt abgeleitet ist, so erscheint eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus demselben sehr wahrscheinlich wegen der benachbarten Methylengruppe. Bei der Behandlung des Bromanhydrids mit HBr-abspaltenden Mitteln erhält man aber nicht die erwartete ungesättigte Säure resp. deren Anhydrid, sondern Camphansäure oder Derivate derselben. Auch mit Chinolin tritt die gewünschte Reaction nicht ein; beim kürzeren Kochen bleibt das bromirte Anhydrid intact und sogar bei 48stündigem Kochen erhält man blofs Spuren einer ungesättigten Verbindung. Maull erklärt das negative Resultat dadurch, dafs das Bromatom an einem tertiären Kohlenstoffatom sitzt, wie etwa im Brombenzol. Dies erscheint dem Verfasser nicht statthaft, denn eine benzolartige Bindung ist in Bromcamphersäureanhydrid nicht vorhanden, und gerade in der alicyklischen Reihe lehrt die Erfahrung, dafs tertiär gebundene Bromatome mit benachbarten Wasserstoffatomen sogar sehr leicht aus ähnlich zusammengesetzten Verbindungen austreten [vgl. die Untersuchungen von von Baeyer [3]) über die α-dibromirten Hexahydroterephtalsäuren und diejenigen des Verfassers [4]) über die α-Bromhexahydrobenzoësäure]. Auch die HBr-Abspaltung aus dem Bromcampher, welchem nach Bredt die Formel II zukommt, gelingt in keiner Weise.

---

[1]) Ber. 27, 1439—1446. — [2]) Siehe die beiden vorangehenden Referate. — [3]) Ann. Chem. 247, 176 u. 178; JB. f. 1888, S. 819 ff. — [4]) Ann. Chem. 271, 267; JB. f. 1892, S. 1953.



Der Körper kann stundenlang mit Anilin oder Chinolin gekocht werden, ohne dafs HBr austritt, mit Ausnahme sehr kleiner Mengen, die einer unbedeutenden Verharzung des Materials ihren Ursprung verdanken. Dieses Resultat spricht dafür, dafs das α-Wasserstoffatom, in der Formel mit einem Stern bezeichnet, auch im Bromcampher, somit auch im Campher und in der Camphersäure, nicht vorhanden ist. Die angewandte *Bromcamphocarbonsäure* wurde durch Bromiren von reiner Camphocarbonsäure in Eisessiglösung in weifsen Krystallen vom Schmelzp. 112 bis 113° erhalten. Der *Bromcampher* hatte den Schmelzp. 76° und zeigte bei 20° in 10 proc. absolut alkoholischer Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = + 140,5^0$. *Min.*

G. Oddo. Forschungen in der Camphergruppe. IV [1]). — Verfasser hat früher [2]) die Formel

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & — & CH & — & CH^2 \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ CH^2 & & CH^2 & & CO \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ CH^2 & — & CH & — & CH.CH^3 \end{array}$$

für den Campher vorgeschlagen, deren charakteristische Gruppe — $CH_2.CO.CH.(CH_3)$ — die bekannten Bildungen des Oxims und verschiedener Amido- und Oxyderivate besser erklärt, als die Formeln von Kekulé u. Bredt. Aus Campher entsteht mit Natrium Natriumcampher, aus diesem durch Kohlensäure Camphocarbonsäure, welche ihrerseits in Bromcamphocarbonsäure übergeführt werden kann. Letztere geht unter Kohlensäureabspaltung leicht in den gewöhnlichen Bromcampher über. Das Brom nimmt also eine andere Stelle im Molekül ein, als Natrium und Carboxyl. Andererseits liefert Bromcampher mit Natrium in Toluollösung einen Natriumcampher, welcher nach Versuchen von Brühl ebenfalls eine Camphocarbonsäure giebt. Diese ist nach den vorliegenden Versuchen des Verfassers identisch mit der aus Campher in ätherischer oder Toluollösung erhaltenen. In Toluollösung (nach Baubigny) erhielt Verfasser aus 152 g (1 g-Mol.) Campher und

[1]) Gazz. chim. ital. 23. I, 70—85. — [2]) Daselbst 21, II, 549; JB. f. 1891, S. 1547 f.

23 g Natrium bei 85 bis 114° 72 g Rohborneol und 24 g *Camphocarbonsäure* in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126°, aufserdem u. a. 3 g eines gelben, nicht flüchtigen, aus verdünnter Essigsäure krystallisirbaren Körpers, welcher bei 145° erweicht und bei 157 bis 162° schmilzt. Bei der Darstellung in ätherischer Lösung (nach Brühl) bleibt im Aether eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, weifse, aus verdünnter Essigsäure (1 : 1) in schönen Prismen krystallisirende, leicht veränderliche Substanz, in welcher Verfasser Camphopinakon vermuthet. Dieselbe erweicht bei 110° und schmilzt bei 125 bis 130°. Aus Bromcampher wurde durch getrennte oder gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure Camphercarbonsäure erhalten, daneben aber etwa 12 Proc. Borneol, ferner Campher und eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in gelben Tafeln vom Schmelzp. 150° krystallisirte und nach Analyse und Molekulargröfse der Formel $(C_{10}H_{15}O)_2$ entspricht. Die *Bromcamphocarbonsäure* entstand bei der Bromirung der absolut alkoholischen Lösung von Camphocarbonsäure bei 30 bis 40° und bildete kleine, schwere, prismatische Nadeln, welche bei 109 bis 110° unter Zersetzung schmelzen. Vom Bromcampher gelangt man mit Hülfe dieser Reactionen über Natriumcampher, Camphocarbonsäure und Bromcamphocarbonsäure zum Ausgangsmaterial zurück; diese Thatsache wäre bei Annahme der zu CO symmetrischen Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ im Camphermolekül verständlich, während bei anderen Formulirungen Umlagerungen angenommen werden müssen. Eine vollständige Darstellung der Umsetzung bei der Bildung der Camphocarbonsäure aus Bromcampher läfst sich noch nicht geben. In einem Anhange bespricht Verfasser die verschiedenen für Campher angegebenen Formeln und die gegen seine eigenen Vorschläge gemachten Einwände. *Kw.*

A. Béhal. Ueber die Campholene und über die Constitution des Camphers [1]). — Die vom Verfasser früher beschriebene Campholensäure geht unter Kohlensäureverlust in ein *Campholen* über, das nach Terpentin riecht, bei 135,5° unter 755 mm Druck siedet, das spec. Gewicht 0,8134 bei 0° besitzt und nicht optisch activ ist. Es bindet unter Wärmeentwickelung Jodwasserstoff und giebt damit eine krystallinische Verbindung, die im geschlossenen Rohre bei 61° schmilzt. Mit Alkali wird nicht das ursprüngliche Campholen aus dieser Verbindung regenerirt, sondern ein Iso-

[1]) Compt. rend. **119**, 858—862.

meres, welches Verfasser als *Isocampholen* (Siedep. 134°, spec. Gew. = 0,8117 bei 0°) bezeichnet. Mit Jodwasserstoff vereinigt sich das Isocampholen wieder zu dem obigen Jodhydrat, aus dem es entstanden ist. Die Constitutionsformeln für Campholen, dessen Jodhydrat und das Isocampholen schreibt Verfasser in folgender Weise:

$CH.CH_3$	$CH.CH_3$	$CH.CH_3$ (4)
CH_2 CH_2	CH_2 CH_2	CH_2 CH_2
CH_2 $CH.CH_3$	CH_2 $CH.CH_3$	CH_2 $C.CH_3$ (2)
$C:CH_2$	$CJ.CH_3$	$C.CH_3$ (1)

Dafs in dem Isocampholen die doppelte Bindung im Kern enthalten ist, bestätigt die Thatsache, dafs das Isocampholen mit Nitrosylchlorid ein blaues, krystallinisches Product liefert, während das Campholen, das die doppelte Bindung in der Seitenkette enthält, nicht reagirt. Bekanntlich geben hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe mit einer Aethylenbindung im Kern derartige krystallinische Producte. Dafs bei der Campholensäure die Carboxylgruppe sich an der Methylengruppe befindet, dafür scheint die leichte Abspaltung von Kohlendioxyd zu sprechen, ferner die Bildung eines Lactons, sowie die ganze Geschichte des Camphers. Der Campher selbst ist ein Ketonderivat von der nachstehenden Formel:

$C.CH_3$

CH_2 CO CH_2

CH_2 CH_2 $CH.CH_3$

CH

Campher.

In dieser Formel erscheint der Campher als gesättigte Verbindung. Auch läfst diese Campherformel von Bouveault eine Erklärung zu für die von Friedel aufgestellte Formel der Camphersäure und die von Guerbet für die Campholsäure vorgeschlagene Formel. *Tr.*

C. Gillet. Constitution des Camphers und seiner Derivate. [Vorläufige Mittheilung [1]).] — Nach einem kurzen historischen Rückblick auf die von verschiedenen Forschern für Campher und seine Derivate aufgestellten Constitutionsformeln weist Verfasser auf die grofsen Analogien hin, die Campher und Phoron in ihren Eigenschaften zeigen. Durch Condensation von Aceton in saurem

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 27, 113—139.

bezw. alkalischem Medium erhielt Verfasser zwei isomere Körper, denen er die Formeln I bezw. II

I. $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH_2——CO\end{smallmatrix}>CH_2$ II. $(CH_3)_2C<\begin{smallmatrix}CH_2-C(CH_3)\\CH_2——CO\end{smallmatrix}>CH$

zuschreibt, und die sich vom Campher nur um eine CH_2-Gruppe unterscheiden. Verfasser erhielt auch durch Condensation von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Methylaceton neben Mesityloxyd und Phoron eine campherähnliche, aber bisher nicht näher untersuchte krystallinische Substanz. Nach Verfassers Ansicht würden sich aber hieraus — weitere experimentelle Belege sollen erbracht werden — folgende Formeln für Campher und seine Derivate aufstellen lassen, die leicht in Einklang mit allen bisher beobachteten Thatsachen zu bringen wären:

I. $C(CH_3)_2$; CH_2, CH_2; CH_3C, CO; CCH_3 — Campher

II. $C(CH_3)_2$; CH_2, CH_2; CH_3HC, CO; C(OH)(COOH) — Camphersäure

III. $C(CH_3)_2$; CH_2, CHBr; CH_3HC, CO; C(OH)(COOH) — Bromcamphersäure

IV. $C(CH_3)_2$; CH_2, CH—; CH_3HC, CO; (COOH)C——O — Camphansäure

V. $C(CH_3)_2$; CH_2, COOH; CH COOH; CH_2COOH — Camphoronsäure

VI. $C(CH_3)_2$; CH_2, CH_2; CH_3C, CO; CH — Camphoron

VII. $C(CH_3)_2$; CH_2, CHCOOH; CH_3HC, CO; $C(OH)(CH_3)$ — Campholcarbonsäure.

Rh.

F. Stanley Kipping und William J. Pope. Halogenderivate des Camphers [1]). — Durch Erhitzung der Sulfochloride und Sulfobromide wurden folgende Halogenderivate des Camphers dargestellt: *Rechtsdrehender Chlorcampher*, $C_{10}H_{15}OCl$, *inactiver Chlorcampher*, *rechtsdrehender* und *inactiver Bromcampher*, $C_{10}H_{15}OBr$, *Dichlorcampher*, $C_{10}H_{14}OCl_2$, *Dibromcampher*, $C_{10}H_{14}OBr_2$, und *Chlorbromcampher*, $C_{10}H_{14}OClBr$. Der *Bromchlorcampher*, der beim Erhitzen des Bromcamphersulfochlorids entsteht, konnte wegen

[1]) Chem. News 70, 286.

der Bildung secundärer Producte noch nicht rein dargestellt werden. *Min.*

G. Oddo. Forschungen in der Camphergruppe. V. Ueberführung der Camphocarbonsäure in Isonitrosocampher [1]). (Beitrag zur Ketonfunction des Sauerstoffs im Camphermolekül.) — Nach den Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler wirkt salpetrige Säure auf Acetessigester und seine Homologen in dreifacher Weise. 1. Isonitrosoacetessigester entstehen, wenn die Säure auf Ester mit der nicht substituirten Gruppe CH_2 zwischen CO und CO_2 wirkt. 2. Nitrosoacetone bilden sich aus den entsprechenden freien Ketonsäuren; bei Substitution der CH_2-Gruppe wird 3. die Isonitrosogruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms aufgenommen und es tritt je nach den Versuchsbedingungen Keton- oder Säurespaltung ein. — Wenn Camphocarbonsäure eine β-Ketonsäure ist, so sollte sich mit salpetriger Säure nach 2 der Isonitrosocampher vom Schmelzp. 152 bis 153° daraus erhalten lassen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Dieser *Isonitrosocampher* geht durch die Einwirkung freier salpetriger Säure rasch in das von Claisen und Manasse beschriebene *Camphochinon* vom Schmelzp. 198° über. Von weiteren Studien über Reduction und Condensation dieser beiden Körper erwartet Verfasser Aufklärung über die in seiner vierten Mittheilung [2]) erwähnten neuen Verbindungen und über die Frage, ob, seinem Vorschlage entsprechend, die Gruppe $=CH.CH_2.CO.CH.(CH_3)-$ im Camphermolekül anzunehmen ist. *Kw.*

G. Oddo. Forschungen in der Camphergruppe. VI. Ueber Isonitrosocampher [3]). — Aus Camphocarbonsäure und Nitrit in guter Ausbeute, nach Claisen und Manasse aus Campher mittelst Natriumäthylat und Amylnitrit in geringer Menge gewonnen, liefert *Isonitrosocampher* mit Aethyljodid und Natriumäthylat einen *Aethyläther* als einen im luftverdünnten Raume und mit Wasserdämpfen ziemlich unzersetzt destillirbaren, in langen Nadeln oder — aus verdünntem Alkohol — in wachsglänzenden Blättchen krystallisirenden, weifsen Körper vom Schmelzp. 72 bis 73°. Derselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform sehr löslich, unlöslich in Wasser und kalten Alkalien. Bei der Verseifung wird Isonitrosocampher zurückgewonnen. Der *Methyläther* wird auf entsprechendem Wege gewonnen, zersetzt sich jedoch mit Natrium schon in der Kälte und konnte nur durch Destillation

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 85—90. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1728 f. — [3]) Gazz. chim. ital. 23, I, 300—306.

unter 90 bis 140 mm Druck annähernd rein erhalten werden. Siedep. bei 90 mm 188 bis 192°. Acetylchlorid wirkt auf Isonitrosocampher lebhaft unter Salzsäureentwickelung ein. Das Product krystallisirt in weifsen Nadeln, aus absolutem Alkohol zunächst in labilen, hexagonalen Prismen vom Schmelzp. 172°, welche sich in Aether sehr wenig, mäfsig in Alkohol und Benzol, reichlich in Chloroform, in kalten Alkalien nicht lösen. Die Analysen stimmen am besten auf ein Acetylderivat nach Austritt eines Atoms Sauerstoff. Bei der Verseifung entsteht nicht wieder Isonitrosocampher vom Schmelzp. 151 bis 153°, sondern ein in weifsen, prismatischen, federbartähnlich gruppirten Nadeln aus verdünntem Alkohol krystallisirender Körper vom Schmelzp. 143 bis 144°, welcher mit freier salpetriger Säure nicht, wie Isonitrosocampher, das Chinon des Camphers liefert. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt bei dem Aethyl- und Methyläther des Isonitrosocamphers Imidbildung. Versuche, zur Benzoylverbindung zu gelangen, sowie vielleicht mit Hülfe des Aethyläthers einen β-Campher, unter Vertauschung einer CH_2- und der CO-Gruppe zu gewinnen, sind noch nicht abgeschlossen. *Kw.*

N. Tarugi. Ueber die Nitrocampher[1]). — Der *β-Nitrocampher* vom Schmelzp. 83° wurde in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, in der Hoffnung, einen Amidocampher zu erhalten. Nach Verjagen des Alkohols wurde Wasser hinzugefügt und concentrirt; aus der concentrirten, alkalischen Lösung krystallisirte ein gelbes Natriumsalz aus, welches durch Säure eine Verbindung lieferte, die nach dem Reinigen bei 102 bis 103° schmolz und sich als *α-Nitrocampher* erwies. Man mufs annehmen, dafs bei der Behandlung mit Natrium der β-Nitrocampher sich isomerisirt hat, oder dafs der β-Nitrocampher ein Gemenge von α-Nitrocampher mit einem Isomeren ist, welches allein vom Natrium angegriffen wird. *Mio.*

A. Angeli. Einwirkung von salpetriger Säure auf den Amidocampher[2]). — Verfasser hat früher die Gelegenheit gehabt, zu bemerken, dafs die bis jetzt dargestellten Diazoäther alle Abkömmlinge von α-Amidosäuren sind; diese Thatsache hat ihn veranlafst, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Ketonamine des Typus $R{-}CO{-}C(NH_2){-}$ zu untersuchen, in der Voraussetzung, dafs die Carbonylgruppe auf die Amidogruppe denselben Einflufs wie das Carboxyl ausüben würde. Er konnte in der That

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 528—531. — [2]) Daselbst, II, S. 44—52; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 453—459.

das Monoketazophenylglyoxal und das Monoketazocampherchinon (Monoketazocamphadion) erhalten. Erhitzt man letzteres, so entsteht unter Stickstoffentwickelung ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Wird die nach dem Erhitzen zurückbleibende, braune, compacte Masse im Dampfstrom destillirt, so hat man im Destillat eine weifse, nach Campher riechende Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt wird, bei 168 bis 170° schmilzt und schöne, farblose Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ darstellt. Die so erhaltene Substanz „*Camphenon*" verhält sich wie ein Keton, sie reagirt mit Hydroxylamin und liefert ein bei 132° schmelzendes Oxim. Der nach der Dampfdestillation des ursprünglichen Reactionsproductes verbleibende Rückstand giebt an Petroleumäther kleine Mengen eines gelben Körpers ab, während ein weifses Pulver zurückbleibt. Letzteres wird aus Benzol umkrystallisirt und in glänzenden, bei 222° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{28}O_2N_2$, welche einem *Azocamphanon* entspricht. Die Entstehung des Camphenons aus dem Monoketazocampherchinon entspricht nach dem Verfasser dem Uebergang des Diazobernsteinsäureäthers in Fumarsäureäther, welchen Curtius und Koch [1]) beobachtet haben. Unter Zugrundelegung der Bredt'schen Campherformel würde dem Camphenon die Constitution

```
       ,C=====CH
CH₂/   |       |
|      C(CH₃)₂ |
CH₂\   |       |
     \C-------CO
       .
      CH₃
```

zukommen. Es wäre als ein Ketopinen aufzufassen und in dieser Hinsicht ist es interessant, zu erwähnen, dafs die aus der Nitrosylchloridverbindung des Pinens durch Salzsäureabspaltung entstehende Nitrosoverbindung isomer mit dem Camphenonoxim ist und den gleichen Schmelzpunkt wie letzteres besitzt. Die Entstehung des Azocamphanons erinnert ebenfalls an das Verhalten des Diazobernsteinsäureäthers, welcher unter gewissen Umständen auch blofs die Hälfte seines Stickstoffes verliert. Es ist wahrscheinlich nach der Formel

```
        ,C=N—N=C,
C₈H₁₄<  |        |  >C₈H₁₄
        \CO     OC/
```

constituirt. *Mio.*

[1]) Ber. 18, 1293; JB. f. 1885, S. 1033 ff.

A. Angeli. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Aminocampher[1]). II. Mittheilung. — Die früheren Angaben über Monoketazocamphadion, Azocamphanon und Camphenon werden zum Theil genauer wiederholt und ergänzt. *Azocamphanon*,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N-N=C \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14},$$

welches beim Erhitzen des *Monoketazocamphadions* entsteht, geht, rasch auf höhere Temperatur gebracht, in Camphenon über. Es liefert ferner bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein bei 216° schmelzendes, in gelben Blättchen krystallisirendes Hydrazon, welches mit concentrirter Schwefelsäure eine sehr schöne violette Färbung giebt. Das Azocamphanon spaltet sich beim Erhitzen im Destillationsapparat mit verdünnter Schwefelsäure in eine feste, gelbe, sehr leicht flüchtige Substanz, welche überdestillirt und nichts Anderes ist, als das Camphadion von Claisen und Manasse[2]). Die zurückbleibende Lösung enthält Hydrazinsulfat. Beim Erhitzen des Monoketazocamphadions entsteht auch das Camphenon, $C_{10}H_{14}O$, welches leicht zwei Wasserstoffatome addirt, um das Camphanon (Campher) zu geben. Die Wasserstoffaddition gelingt bei der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Camphenons. Man hat somit einen Cyclus von Umwandlungen, bei welchen das Atomskelett des Camphers unverändert bleibt:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=NOH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH.NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

$$\uparrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$C_8H_{14}\left\langle\!\!\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \longleftarrow \left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N- \\ | \\ CO \end{matrix}\right.\right]_2 \longleftarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

Wie schon referirt worden ist, liefert das Camphenon ein bei 132° schmelzendes Oxim, welches durch Phosphorpentachlorid in eine weifse, krystallinische, in allen Lösungsmitteln lösliche Substanz übergeht. Diese schmilzt bei 87° und siedet nicht ganz unzersetzt bei 230°, ihre Reinigung ist aber dem Verfasser nicht gelungen. *Mio.*

M. Minguin. Untersuchung einiger Derivate des Cyancamphers und des Camphocarbonsäureesters. [II. Mittheilung[3]).] —

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 317—325. — [2]) Ann. Chem. **274**, 83; JB. f. 1893, S. 1536 ff. — [3]) Ann. chim. phys. [7] II, 270—288.

Hydroxycamphocarbonsäuredibenzylester, $CO_2C_7H_7 . CH_2 . C_8H_{14} . CO_2 . C_7H_7$, entsteht aus Camphocarbonsäureäthylester und Natriumbenzylat. Zähes Oel, Siedep. 260 bis 290° unter 10 mm Druck, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Drehungsvermögen $\alpha_D = + 35{,}5°$. Daneben entsteht der *Monobenzylester*, $CO_2C_7H_7 . C_8H_{14} . CH_2 . CO_2H$. Zähes, schwachgelbes Oel, Siedep. 250 bis 275° unter 20 mm Druck, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol; Drehungsvermögen $\alpha_D = + 52{,}02°$. Beide Ester geben bei der Verseifung mit Kali Hydroxycamphocarbonsäure. — *Phenylhydroxycamphocarbonsäure*, $COOH . C_8H_{14} . CH(C_6H_5) . COOH$, entsteht aus ihrem Diphenylester beim Verseifen mit alkoholischem Kali bei 150°; daneben bilden sich Campher und Salicylsäure. Seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 148°, sehr löslich in Aether und Alkohol. Der *Diphenylester*, $CO_2C_6H_5 . C_8H_{14} . CH(C_6H_5) . CO_2C_6H_5$, entsteht aus Camphocarbonsäureäthylester und Natriumphenylat bei 200°. Krystalle, wenig löslich in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, mehr in der Wärme. — *Camphocarbonsäuremethylester*, $\underline{CO . C_8H_{14} . CH} . CO_2CH_3$, aus Camphocarbonsäure und Methylalkohol mittelst Salzsäure, bildet ein Oel; Siedep. 155 bis 160° unter 20 mm Druck. Drehungsvermögen $\alpha_D = + 61{,}90°$. — *Methylcamphocarbonsäuremethylester*, $\underline{CO . C_8H_{14} . C}(CH_3) . COOCH_3$, aus Camphocarbonsäuremethylester und Jodmethyl durch Natriumalkoholat erhalten. Grofse, monokline Prismen aus Aether, Schmelzp. 85°. Drehungsvermögen $\alpha_D = + 17{,}25°$, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Der *Aethylester*, $C_{14}H_{22}O_3$, wird ebenso erhalten und hat dieselben Eigenschaften. Rhombische Prismen, Schmelzp. 60°. $\alpha_D = + 13{,}8°$. — *Methylcampher*,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH . CH_3 \\ \vert \\ CO \end{matrix}\right.$$

entsteht aus Methylcamphocarbonsäureäthyl- oder -methylester durch äthyl- oder methylalkoholisches Kali bei 130°. Weifse Krystalle von Camphergeruch, Schmelzp. 38°; $\alpha_D = + 27{,}4°$ resp. 27,65°; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. *Min.*

M. Minguin. Untersuchung einiger Derivate des Cyancamphers und des Camphocarbonsäureesters[1]. — *Cyancampholsäure*, $COOH . C_8H_{14} . CH_2 . CN$, entsteht in theoretischer Ausbeute aus Cyancampher durch alkoholisches Kali und als Nebenproduct bei der Darstellung ihrer Ester aus Cyancampher und Natrium-

[1]) Ann. chim. phys. [7] II, 384—416.

alkoholaten. Grofse, durchsichtige Krystalle, Schmelzp. 164°; in der Kälte und noch mehr in der Wärme löslich in Aether, Alkohol und Toluol; $\alpha_D = + 64{,}41°$. Kalilauge verseift die Säure und ihre Ester zu Hydroxycamphocarbonsäure. Mit Phenylisocyanat bei 100° erhält man das Anhydrid der Cyancampholsäure, ein Anilid, $C_{17}H_{22}ON_2$ (Schmelzp. 162 bis 163°), und symmetrischen Diphenylharnstoff. *Natriumsalz*, $C_{11}H_{16}O_2NNa + 1^1/_2 H_2O$, krystallinisch, $\alpha_D = + 52{,}47°$; *Kupfersalz*, $(C_{11}H_{16}O_2N)_2Cu + H_2O$, grüne Krystalle, die bei 110° blau werden; *Bleisalz*, $(C_{11}H_{16}O_2N)_2Pb$, weifses Pulver; *Barymsalz*, $(C_{11}H_{16}O_2N)_2Ba + 6H_2O$, weifse Nadeln, $\alpha_D = 67° 4'$; das *Silbersalz* schwärzt sich schnell. *Benzylester*, $C_{18}H_{21}O_2N$, weifse Blätter, Schmelzp. 70 bis 71°, schwer in der Kälte, leichter in der Wärme löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Toluol; $\alpha_D = + 43{,}8°$. *Phenylester*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Oel, Siedep. 265 bis 270° unter 40 mm Druck; $\alpha_D = + 26° 66'$. *β-Naphtylester*, $C_{21}H_{23}O_2N$, kleine Krystalle, Schmelzp. 117°, in Alkohol und Aether wenig, mehr in Toluol löslich; $\alpha_D = + 17{,}1$. — *Hydroxycamphocarbaminsäure*, $COOH . C_8H_{14} . CH_2 . CO . NH_2$, bildet sich durch Kochen von Cyancampher mit alkoholischem Kali. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 205 bis 210°; $\alpha_D = + 63{,}5°$. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Hydroxycamphocarbonsäure. — *Benzolazocyancampher*,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C(CN).N:N.C_6H_5\\ \;\vdots\\ CO\end{array}\right.,$$

aus Cyancampher, alkoholischem Kali und Diazobenzolchlorid. Gelbe Nadeln aus Aether, Schmelzp. 155°, in kaltem Benzol sehr leicht, schwerer in Alkohol, wenig in Aether löslich. Kochendes, alkoholisches Kali führt in Benzolazohydroxycamphocarbaminsäure über. *o-Toluolazocyancampher*, $C_{18}H_{21}ON_3$, Bildung und Verhalten wie bei der Benzolverbindung; Schmelzp. 140°, etwas leichter löslich in Aether. *p-Toluolazocyancampher*, $C_{18}H_{21}ON_3$, Schmelzp. 137°. — *o-Methylbenzolazohydroxycamphocarbaminsäure*, $COOH . C_8H_{14} . CH(N_2C_7H_7) . CO . NH_2$, entsteht durch kochendes, alkoholisches Kali aus o-Methylbenzolazocyancampher. Nicht krystallinisches, gelbliches Pulver, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, nicht in Petroläther. Die Benzol- und p-Toluolverbindungen sind ähnlich. Natriumsalz, $C_{18}H_{24}O_3N_3Na$, feine, gelbliche Nadeln; Silbersalz, $C_{18}H_{24}O_3N_3Ag$, gelblicher Körper. *Min.*

F. Stanley Kipping und William J. Pope. Die Darstellung von Sulfoderivaten des Camphers [1]. — Die früher an-

[1] Chem. News 70, 58.

gegebene Methode der Darstellung von Sulfochloriden aus den Natriumsalzen der Sulfosäuren und Phosphorpentachlorid läfst sich erheblich verbessern, wenn man an Stelle der hygroskopischen, schlecht krystallisirenden Natriumsalze die wasserfreien, leicht rein darstellbaren Ammoniumsalze anwendet. Ebenso lassen sich die Sulfobromide leicht aus den Ammoniumsalzen und Phosphorpentabromid gewinnen. *Bromcamphersulfobromid* bildet grofse, durchsichtige Octaëder, die von den Krystallen des Sulfochlorids sehr verschieden sind; es hat keinen bestimmten Schmelzpunkt und zersetzt sich bei 140° in SO_2 und einen neuen Dibromcampher. Aehnlich verhält sich das Chlorcamphersulfobromid. Camphersulfobromid, $C_{10}H_{15}O.SO_2Br$, wurde aus dem schwach activen Ammoniumsalz der Camphersulfosäure bereitet. Es scheint ein Gemisch optisch-activer und inactiver Substanzen zu sein; doch ist die Existenz einer racemischen Modification noch nicht festgestellt. *Min.*

F. Stanley Kipping und William J. Pope. Sulfoderivate des Camphers [1]. — Es werden die Sulfobromide und -chloride des Camphers, Bromcamphers und Chlorcamphers beschrieben. *Rechtsdrehendes Camphersulfosäurebromid* bildet rhombische Pyramiden, die denen des *rechtsdrehenden Camphersulfosäurechlorids* isomorph sind. Die Axenverhältnisse des letzteren sind: $a:b:c = 0,9980:1:1,0368$, die des ersteren $0,9816:1:1,0249$. Das Sulfochlorid hat deutlich hemiëdrischen Habitus; das Bromid hat holoëdrischen Habitus und zeigt nur unter bestimmten Krystallisationsbedingungen sphenoïdische Ausbildung. Das *inactive Camphersulfosäurebromid* ist keine eigentliche racemische Verbindung; vielmehr sind die Krystalle Zwillinge aus rechts- und linksdrehenden Individuen und lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Aethylacetat theilweise in die entgegengesetzt drehenden Isomeren spalten. *Min.*

F. Stanley Kipping und William J. Pope. Rechtsdrehendes Camphersulfochlorid [2]. — Das *rechtsdrehende Camphersulfochlorid* kann leicht aus dem Ammoniumsalz der Bromcamphersulfosäure gewonnen werden, indem man dasselbe mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt und das so erhaltene Ammoniumsalz der rechtsdrehenden Camphersulfosäure mit Phosphorpentachlorid behandelt. Das Camphersulfochlorid bildet farblose, durchsichtige Tetraëder vom Schmelzp. 137,5° und ist mit dem früher auf anderem Wege erhaltenen activen Sulfochlorid identisch. Es geht hieraus her-

---

[1]) Chem. News 70, 286. — [2]) Daselbst, S. 58.

vor, daſs beim Sulfoniren von Campher oder Bromcampher die Sulfogruppe an dasselbe Kohlenstoffatom geht. Das *rechtsdrehende Camphersulfobromid* bildet durchsichtige Octaëder, ist dem activen Sulfochlorid isomorph und besitzt ähnliche Eigenschaften wie dieses. *Min.*

A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair. Ueber den Oxymethylencampher [1]). — Von den drei möglichen Formeln

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.COH\\ |\\ CO\end{array}\right. ,\quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.COH\\ \|\\ C.OH\end{array}\right. \quad \text{und} \quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:CH.OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

kommt dem früher als Formylcampher oder Campheraldehyd bezeichneten Körper die letzte zu. Die im Folgenden beschriebenen Eigenschaften der Verbindung zeigen in der That, daſs sie ein Hydroxyl enthält und daſs dieses Hydroxyl in der Seitenkette und nicht im Campherrest sitzt. Zur Darstellung des *Oxymethylencamphers* bedient man sich am besten der folgenden Vorschrift: In einem ca. 3 Liter fassenden Kolben giebt man 50 ccm reinen, über Natrium getrockneten Aether und preſst 31 g Natrium als Draht hinzu. Den Kolben verbindet man mit Rückfluſskühler und Tropftrichter, beschickt ihn mit einer Lösung von 200 g Campher in 750 ccm reinem Aether und kühlt mit einer Kältemischung äuſserlich gut ab. Durch den Tropftrichter läſst man 175 g Amylformiat (berechnete Menge 153 g) allmählich zuflieſsen. Man läſst 12 Stunden stehen, gieſst alsdann 1 Liter Eiswasser hinzu, schüttelt um, bis Alles gelöst ist, und trennt die gelbe wässerige Schicht von dem aufschwimmenden Aether. Die wässerige Lösung wird, zur Entfernung von Campher und Borneol, noch ein- oder zweimal mit Aether ausgeschüttelt und schlieſslich von dem gelösten Aether durch längeres Durchleiten eines Luftstromes befreit. Darauf kühlt man durch Einwerfen von Eis ab und versetzt so lange mit verdünnter (ca. 30 proc.) Essigsäure, als dadurch noch eine ölige Fällung bewirkt wird. Wenn diese — nach einer oder mehreren Stunden — völlig krystallinisch erstarrt ist, saugt man ab, wäscht gut mit Wasser nach und läſst das Product auf porösen Tellern an der Luft und dann im Vacuum über Schwefelsäure trocknen. Aus je 200 g Campher erhält man 80 bis 90 g des neuen Körpers. Die Reinigung des Oxymethylencamphers geschieht am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen. Der Oxymethylencampher ist eine weiſse, fein krystallinische Masse vom Schmelzp. 80 bis 81° und Siedep. 251°.

---

[1]) Ann. Chem. **281**, 314—398.

Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; ist in kaltem Wasser kaum, in heifsem etwas löslich und krystallisirt aus Ligroïn in kurzen Prismen, aus 30 proc. Essigsäure in weifsen Blättchen; die wässerige Lösung röthet stark Lackmuspapier. Bei längerem Aufbewahren zergeht der Körper zu einer gelblichgrauen, klebrigen, teigartigen Masse. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine intensive, rothviolette Färbung, welche auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Blauviolett, Blau und zuletzt in Dunkelgrün übergeht. Giebt mit Silbernitrat Silberspiegel, mit fuchsinschwefliger Säure successive Rothviolett-, Blauviolett- und schliefslich Blaufärbung; löst sich in warmer, concentrirter Natriumbisulfitlösung; beim Erkalten findet Erstarren zu einer weifsen, etwas fettig sich anfühlenden, undeutlich krystallinischen Masse statt. — *Salze*: Oxymethylencampher löst sich leicht in verdünnten Alkalien und in Ammoniak ohne Färbung. Das Kaliumsalz ist zum Theil ölförmig, das Natriumsalz gelatinös, das Ammoniumsalz bildet einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, der an der Luft zu einem dicken Oel zerfliefst. Das saure Kupfersalz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2$, krystallisirt aus Ligroin in zeisiggrünen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 126°. Das Ferrisalz, $[(C_{10}H_{14}O):CH.O]_3Fe$, bildet sich, wenn man 1 Thl Oxymethylencampher in Methylalkohol auflöst und die concentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. Eisenchlorid und 3 Thle. Kaliumacetat zufügt. Das Salz krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in dunkelvioletten, glänzenden Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Chloroform und Benzol mit dunkelrothvioletter Farbe löslich sind. Giebt mit Cyankalium Ferrocyankalium. — Gegen wässerige Alkalien ist Oxymethylencampher beständig, erst beim Erhitzen auf 150° im Rohr findet partielle Spaltung in Campher und Natriumformiat statt. Bei der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung entsteht Monobromcampher vom Schmelzp. 75 bis 76°, mit Kaliumpermanganat entsteht Camphersäure vom Schmelzp. 176 bis 178°. Mit Diazobenzolchlorid erhält man das Monophenylhydrazon des Campherchinons, $C_{16}H_{20}ON_2$, vom Schmelzp. 169 bis 170°. Mit Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{11}H_{17}O_2N$, welcher ein zähflüssiges Oel bildet. Unter bestimmten Bedingungen entsteht durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Natriumoxymethylencampher ein Körper $C_{11}H_{15}ON$ (Prismen vom Schmelzp. 127 bis 128°), welcher mit dem Haller'schen Cyancampher identisch ist. Beim Behandeln des Oxymethylencamphers mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung entsteht das *Phenylpyrazolderivat*,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C\text{——}CH\\ \quad\quad\quad\;\;\|\\ C.N(C_6H_5).N\end{array}\right.$$

welches aus Aether in compacten, monoklinen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 124 bis 125° anschiefst. — *Ammoniakderivate. Amidomethylencampher*, $C_{10}H_{14}O:CH.NH_2$, bildet sich durch Behandeln von Oxymethylencampher mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak, krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 164 bis 165° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol und in heifsem Wasser. Das Amid löst sich in verdünnter Salzsäure klar auf, doch scheidet sich bald ein Gemenge von Oxymethylencampher und *Imidomethylencampher*, $(C_{11}H_{15}O)_2NH$, aus. Das Imid bildet sich als Hauptproduct bei der Einwirkung von 3 Mol. Ammoniak auf 2 Mol. des Oxymethylencampherchlorids und bildet ein weifses, krystallinisches Pulver oder kleine, würfelförmige Kryställchen vom Schmelzp. 220 bis 221°; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das *Anilid des Oxymethylencamphers*, $C_{10}H_{14}O:CH.NH.C_6H_5$, bildet sich, wenn man zu einer concentrirten Lösung von Oxymethylencampher in Methylalkohol die äquivalente Menge Anilin zufügt. Krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 167 bis 170°, ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin. Das Anilid entsteht auch durch Kochen des Aethyläthers des Oxymethylencamphers mit Anilin und durch Erhitzen des Chlorids mit Anilin auf 180 bis 185°. Das *p-Toluidid*, $C_{18}H_{23}ON$, krystallisirt aus Methylalkohol in langen Prismen vom Schmelzp. 188 bis 189°, das *Methylanilid*, $C_{18}H_{23}ON$, wird aus Chloroform-Ligroin in compacten rhombischen Krystallen vom Schmelzp. 124° erhalten. — *Chlorid* und *Bromid des Oxymethylencamphers*: *Chlormethylencampher*, $(C_{10}H_{14}O):CHCl$, und *Brommethylencampher*, $(C_{10}H_{14}O):CHBr$. Das Chlorid bildet sich beim Behandeln des Oxymethylencamphers mit Phosphortrichlorid; es ist ein farbloses Oel von schwachem, angenehmem, etwas an Campher erinnerndem Geruch; spec. Gewicht = 1,09 bei 15°, Schmelzp. 11 bis 12°, Siedep. 241 bis 242°. Gegen Wasser ist das Chlorid auch in der Hitze beständig. Das *Bromid*, aus Oxymethylencampher und Phosphortribromid, erstarrt zu langen Nadeln vom Schmelzp. 31 bis 32° und siedet bei 260 bis 261°. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid und -tribromid auf Oxymethylencampher entsteht als Nebenproduct das *saure Phosphit des Oxymethylencamphers*, $C_{10}H_{14}O:CH.O.P(OH)_2$, welches aus siedendem Benzol in farb-

losen Nädelchen vom Schmelzp. 113 bis 115° krystallisirt. — *Anhydrid des Oxymethylencamphers*, $(C_{10}H_{14}O:CH)_2O$, wird durch Einwirkung des Chlorids des Oxymethylencamphers auf die Alkalisalze des letzteren erhalten und krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in glänzenden, monoklinen Täfelchen vom Schmelzp. 188 bis 189°. — *Alkyläther des Oxymethylencamphers*, $(C_{10}H_{14}O):CH.OR$. Dieselben können nach drei verschiedenen Methoden erhalten werden: 1. durch Erwärmen einer Lösung von Oxymethylencampher in alkoholischem Natriumäthylat mit dem betreffenden Alkylhaloïd; 2. durch Einwirkung von Natriumalkylaten auf das Chlorid oder Bromid des Oxymethylencamphers; 3. durch directe Aetherificirung des Oxymethylencamphers, indem man eine Lösung desselben in dem betreffenden Alkohol mit Salzsäuregas sättigt oder mit etwas rauchender Salzsäure erwärmt. Am bequemsten ist das erste Verfahren. Der *Methyläther*, $C_{12}H_{18}O_2$, bildet ein farbloses Oel, welches zu dickprismatischen Krystallen erstarrt; Schmelzp. 40°, Siedep. 262°. Der *Aethyläther*, $C_{13}H_{20}O_2$, ist ein farbloses Oel, Siedep. 269 bis 270°, spec. Gewicht 1,007 bei 15°. Der *Benzyläther*, $C_{18}H_{22}O_2$, stellt eine krystallinische Masse dar; Schmelzp. 45 bis 46°, Siedep. 222 bis 224° bei 16 mm Druck. Der *Phenyläther*, $C_{17}H_{20}O_2$, ist ein farbloses, dickes Oel vom Siedep. 214 bis 215° bei 13 mm Druck. — *Acylderivate des Oxymethylencamphers.* Das *Acetat*, $C_{10}H_{14}O:CHO.COCH_3$, bildet sich beim Erhitzen von Oxymethylencampher mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° und bildet eine krystallinische Masse vom Schmelzp. 63 bis 64° und Siedep. 290 bis 293°. Das *Benzoat des Oxymethylencamphers*, $C_{10}H_{14}O:CHO.CO.C_6H_5$, tritt in zwei, wahrscheinlich stereoisomeren Formen auf, einer beständigen α- und einer unbeständigen β-Modification. Das *α-Benzoat* wird am besten nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt und krystallisirt aus heifsem Ligroin in rhombischen Prismen oder sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 119 bis 120°, und ist in Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Das *β-Benzoat* bildet sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzoylchlorid auf die auf — 15 bis — 20° abgekühlte, ätherische Lösung des Oxymethylencamphers. Es wird aus Ligroin in wasserhellen, monoklinen Krystallen vom Schmelzp. 91 bis 92° erhalten und ist in Alkohol, Benzol und Ligroin etwas leichter löslich als die α-Verbindung. Beide Benzoate sind rechtsdrehend, am stärksten das β-Benzoat. Die Umwandlung der β- in die α-Verbindung findet leicht durch Kochen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen rauchender

Salzsäure statt. Durch Spaltung vermittelst alkalischer Agentien wird aus beiden Benzoaten derselbe Oxymethylencampher erzeugt. — Das *Cyanid des Oxymethylencamphers*, $C_{10}H_{14}O:CH.CN$, bildet sich durch Kochen der methylalkoholischen Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Cyankalium oder durch Kochen der methylalkoholischen Lösung des Oxymethylencamphers mit Cyankalium; am besten wird es durch Kochen des Cyanhydrins (s. u.) mit Essigsäureanhydrid erhalten. Das Cyanid bildet eine farblose, prismatisch-krystallinische Masse vom Schmelzp. 46 bis 47° und Siedep. 279 bis 282° und ist in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Das *Cyanhydrin*, $C_{10}H_{15}O.CH(OH).CN$, entsteht durch Anlagerung von Blausäure an Oxymethylencampher und wird durch Behandeln von Oxymethylencampher mit Cyankalium in Eisessiglösung bei 0° dargestellt. Seideglänzende Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzp. 122 bis 123°. — *Carbonsäure* $C_{10}H_{14}O:CH.COOH$, bildet sich beim Erhitzen des Cyanids mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 120°; Prismen aus Ligroin vom Schmelzp. 100 bis 102°, leicht löslich in heifsem Wasser. Das Silbersalz, $C_{12}H_{15}O_3Ag$, ist ein weifses, in Wasser lösliches Pulver. Der *Methyläther*, $C_{11}H_{18}O_3$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 62 bis 63°. — Anhang: *Oxymethylenmenthon*,

$$C_8H_{16}\left\langle\begin{array}{l}C:CH.OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

wird aus Menthon erhalten. Die Darstellung geschah unter Anwendung von je 51 g Menthon, 150 g Aether, 7,6 g Natrium und 39 g Amylformiat genau in der beim Oxymethylencampher angegebenen Weise. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Siedep. 250 bis 252°, spec. Gewicht 1,002 bei 15°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett, bei stärkerem Zusatz blauviolett und schliefslich braungrün gefärbt, in wässerigen Alkalien ist der Körper leicht löslich, beim Kochen der alkalischen Lösung findet Rückspaltung in Menthon und Alkaliformiat statt. Das Natriumsalz krystallisirt in farblosen Blättchen und Prismen. Das *Acetat*, $C_{13}H_{20}O_3$ (farblose Flüssigkeit), siedet bei 160 bis 162° bei 12 mm Druck. Das *Benzoat*, $C_{18}H_{22}O_3$, krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 75 bis 76°. — Zum Schlufs theilen Verfasser einige Versuche von Seyberth über das „*Formyl-Phenylpropylketon*“ und den „*Formyl-Phenylessigsäuremethyläther*“ mit, aus welchen hervorgeht, dafs diese Körper sich wie der Oxymethylencampher verhalten und auch als Oxymethylenverbindungen zu

betrachten sind. *Oxymethylenphenylpropylketon*, $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)$ $:CH.OH$, aus Phenylpropylketon, Aethylformiat und Natrium in ätherischer Lösung, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 87 bis 89° und vom Siedep. 260 bis 262° unter geringer Zersetzung. Das *Acetat*, $C_{13}H_{14}O_3$, ist ein dickflüssiges, farbloses Oel und siedet bei 167 bis 168° unter 13 mm Druck. Das *Methylanilid*, $C_{18}H_{19}ON$, entsteht durch Erhitzen des Oxymethylenketons mit Methylanilin auf 150° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 72 bis 73°. *Oxymethylenphenylessigsäuremethyläther* bildet ein farbloses Oel vom Siedep. 135 bis 136° bei 14 mm Druck und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelrothviolette Färbung. Das *Acetat*, $C_{12}H_{12}O_4$, ist ebenfalls ölig und siedet unter 16 bis 17 mm Druck bei 176°. *Min.*

Ossian Aschan und J. W. Brühl. Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen [1]). — Der methylirte und der äthylirte Oxymethylencampher besitzen spectrometrische Constanten, welche bedeutend gröfser sind, als die von der Theorie für die Structurformel

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C:CH.OR\\ \cdot\\ CO\end{array}\right.$$

verlangten. Die optischen Incremente liefsen es möglich erscheinen, dafs in den erwähnten Körpern der Campherkern eine Aethylenbindung acquirirt habe. Zur Feststellung des Sättigungszustandes der Campheroxymethylenverbindungen wurde die Einwirkung von Brom auf Oxymethylencampher untersucht. Der Oxymethylencampher selbst wie auch sein Methyl- und Aethylderivat liefern sehr zersetzliche Bi- und Tetrabromide. Die Bibromide erfahren eine spontane Zersetzung folgender Art:

$$C_{11}H_{16}O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + HBr$$
$$C_{11}H_{15}(CH_3)O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + CH_3Br$$
$$C_{11}H_{15}(C_2H_5)O_2Br_2 = C_{11}H_{15}O_2Br + C_2H_5Br.$$

Der Körper $C_{11}H_{15}O_2Br$ ist der *bromirte Formylcampher*,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CBr.CHO\\ \cdot\\ CO\end{array}\right.$$

welcher in weifsen, quadratischen Blättern vom Schmelzp. 44° krystallisirt. In den gewöhnlichen organischen Solventien ist er leicht, in Wasser kaum löslich. In Tetrachlorkohlenstoff auf-

[1]) Ber. 27, 2398—2404.

gelöst, entfärbt er Brom nicht und liefert mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung (Unterschied von dem Oxymethylencampher). Der bromirte Körper zersetzt sich in alkalischer Lösung momentan und in der Kälte und liefert unter Abspaltung von ameisensaurem Natrium den gewöhnlichen Bromcampher. Er giebt die Reactionen eines Aldehyds; liefert mit Hydroxylamin ein gelbes Oel, mit Phenylhydrazin eine bromfreie, krystallinische Verbindung vom Schmelzp. 124 bis 125°. Das Bromadditionsproduct des Methyläthers des Oxymethylencamphers, $C_{12}H_{18}O_2Br_2$, läfst sich, wenigstens für einen Moment, fassen; es bildet Krystalle vom Schmelzp. 78° und zersetzt sich beim Liegen im Vacuum unter Entwickelung von HBr und CH_3Br und Bildung von bromirtem Formylcampher (Schmelzp. 44°). Analog verhält sich der Aethoxymethylencampher. *Min.*

Ossian Aschan. Ueber die Bildung des Campherchinons bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumpermanganat[1]). — Bromcamphocarbonsäure und Camphocarbonsäure erweisen sich, in Soda aufgelöst, gegen Kaliumpermanganat beständig, was eine weitere Stütze für ihre gesättigte Natur bildet. Läfst man aber eine Lösung von Camphocarbonsäure, mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung versetzt, einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich und es bildet sich ein Körper, welcher aus Alkohol in goldgelben Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 199° krystallisirt und alle Eigenschaften des von Claisen und Manasse entdeckten *Campherchinons* besitzt. Beim Arbeiten bei ca. 60 bis 70° erhält man eine Ausbeute von etwa 25 Proc. an rohem Chinon. Neben dem Chinon entstehen bei der Oxydation der Camphocarbonsäure mit Kaliumpermanganat Camphersäure und Camphersäureanhydrid. Letzteres bildet sich als Hauptproduct bei Anwendung von überschüssigem Permanganat. Hieraus ist zu schliefsen, dafs das Anhydrid aus dem zuerst gebildeten Chinon entsteht; jenes geht weiter unter der Einwirkung der alkalischen Lösung in Camphersäure über:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.COOH\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right. + O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O;$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right. + O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O;$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right. .$$

Min.

[1]) Ber. 27, 1446—1449.

Ernst Beckmann. Ueber Campherpinacon[1]. — Durch wiederholte Behandlung der ätherischen Lösung des Camphers mit Natrium und darauf folgende Zersetzung der Natriumverbindung mit Wasser entsteht neben Borneol ein *Campherpinacon*, $C_{20}H_{34}O_2$, welches aus Alkohol in wasserklaren, tetraëderähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 156° krystallisirt. Das Pinacon liefert mit wässerig-alkoholischer Schwefelsäure ein Oel, wahrscheinlich ein Gemisch des *Aethyläthers*, $C_{22}H_{36}O$ (Schmelzp. 58°), mit dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ (s. u.). Mit Salzsäure, Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid erhält man ein Chlorid, $C_{20}H_{31}Cl$, vom Schmelzp. 75° und $[\alpha]_D = +45$. Das Bromid, $C_{20}H_{31}Br$, schmilzt bei 103°. Aus dem Chlorid erhält man mit Aethylalkohol den Aethyläther, $C_{22}H_{36}O$, vom Schmelzp. 58°, mit Methylalkohol den Methyläther, $C_{21}H_{34}O$, vom Schmelzp. 98° und $[\alpha]_D = -80°$; der Propyläther, $C_{23}H_{38}O$, schmilzt bei 86°. Durch Erhitzen mit Eisessig entsteht ein Acetat, $C_{22}H_{34}O$, vom Schmelzp. 74°. Man kann die Alkohole und Essigsäure auch schon in der Kälte mit den Halogenverbindungen umsetzen, wenn man bei den Alkoholen eine Lösung von Natrium in dem betreffenden Alkohol anwendet oder zu einer Lösung der Halogenverbindung und dem betreffenden Alkohol bezw. Eisessig in Aether Zinkstaub zusetzt. Die so erhaltenen Körper sind mit den oben erwähnten isomer, aber nicht identisch. Der Methyläther schmilzt bei 67° und besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -133°$. Der Schmelzpunkt des Aethyläthers ist 58°, der des Acetats 109°; ein zweiter Propyläther wurde bis jetzt noch nicht erhalten. Diese Körper können leicht in ihre obigen Isomeren umgewandelt werden, jene jedoch nicht direct in diese. Feuchtes Silberoxyd ersetzt Chlor bezw. Brom der Halogenverbindungen durch Hydroxyl. Dasselbe Ziel wird durch Kaliumhydroxyd oder Wasser erreicht. Bei letzterem wird die Reaction wieder durch Gegenwart von Zinkstaub eingeleitet. Die so erhaltene, bei 120° schmelzende Hydroxylverbindung wird durch Halogenwasserstoff oder Acetylchlorid wieder in die ursprüngliche Halogenverbindung verwandelt. Mit Eisessig entstehen die beiden Acetate und zwar in der Kälte das bei 109°, in der Hitze das bei 74° schmelzende. Essigsäureanhydrid dagegen läfst den Körper unverändert. Phenylisocyanat liefert eine Verbindung, $C_{27}H_{36}O_2N$, vom Schmelzp. 161°. Bei dem Versuch, das Halogen gegen den Aminrest auszutauschen, entstand unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ein Kohlen-

[1] Ber. 27, 2348—2350.

wasserstoff, $C_{20}H_{30}$, vom Schmelzp. 56°, welcher 1 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff, 1 Mol. Nitrosochlorid oder 2 Atome Brom aufzunehmen vermag. Das so erhaltene Chlorid schmilzt bei 75°, das Bromid bei 103°, das Nitrosochlorid bei 150°, das Dibromid bei 157°. Durch feuchtes Silberoxyd wird das Dibromid in ein Glycol vom Schmelzp. 150° übergeführt. Jodwasserstoff wird nur vorübergehend addirt, das Endproduct der Reaction ist ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{32}$ (Schmelzp. 98°), welcher auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinacon oder den Methyläther entsteht und mit Brom unter HBr-Entwickelung das obige Dibromid vom Schmelzp. 157° liefert. *Min.*

A. Haller und Minguin. Ueber zwei isomere Methylcyancampher [1]). — Der *Methylcyancampher*, der bisher nur in flüssigem Zustande von Haller erhalten worden war, enthält ein Gemisch zweier isomerer Körper. Kühlt man dieses Gemisch einige Zeit unter 0° ab, so scheiden sich Krystalle ab, die, mechanisch von dem flüssigen Antheile getrennt und durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Petroläther gereinigt, die β-Modification ergeben. Dieselbe bildet weifse Krystalle vom Schmelzp. 63° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +150,8°$, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Wässerige Salzsäure zerlegt sie in Chlormethyl und Cyancampher; mit Brom behandelt, liefert sie neben Brommethyl Bromcyancampher; alkoholische Kalilauge verwandelt sie in Hydroxycamphocarbonsäure. Aus den erwähnten Reactionen schliefsen Verfasser, dafs diese feste *β-Modification* der folgenden Formel entspricht:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C.CN\\ \|\\ C.OCH_3\end{array}\right.$$

Der von den Krystallen der β-Modification getrennte, ölige Bestandtheil zeigt dieselbe Zusammensetzung wie diese, schliefst aber noch etwas festes Product ein. Um diese feste β-Modification aus dem öligen Antheile zu beseitigen, behandelt man denselben mit Salzsäure, die, wie oben erwähnt, die feste Substanz zersetzt, ohne indefs den öligen Bestandtheil anzugreifen. Durch Waschen mit Kalilauge entfernt man dann den Cyancampher sowie die überschüssige Salzsäure. Das nunmehr zurückbleibende, dicke Oel besteht aus dem Isomeren und wird von Verfassern als *α-Modification* bezeichnet. Zuweilen scheiden sich aus dieser Flüssigkeit gelbe Krystalle ab, die zwischen 38 und 45° schmelzen und dasselbe Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = +90,1°$, be-

[1]) Compt. rend. **118**, 690—693.

sitzen, wie die ölige Flüssigkeit. In der Kälte wird die α-Modification von Salzsäure nicht zerlegt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht neben Ammoniak die *Methylhydroxycamphocarbonsäure* vom Schmelzp. 175° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_0 = + 26,31°$. Für die α-Modification nehmen Verfasser die folgende Formel an:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C < \begin{array}{l} CH_3 \\ CN \end{array} \\ | \\ CO. \end{array}\right.$$

Tr.

F. W. Semmler. Ueber Tanaceton und seine Beziehungen zu Thujon [1]). — Auf Grund des Lichtbrechungsvermögens und der übrigen physikalischen Constanten wurde vom Verfasser früher als feststehend angenommen, dafs im Tanaceton (Siedep. 203°) keine doppelte Bindung vorhanden ist. Eine Bestätigung dieser Ansicht dürfte in folgenden Ergebnissen zu finden sein. — Wird Tanaceton im Rohr auf 280° erwärmt und unterwirft man das Product, welches einen intensiven Kümmelgeruch besitzt, der fractionirten Destillation, so geht der gröfste Theil zwischen 220 bis 235° über. Aus dieser Fraction erhält man mit Hydroxylamin ein Oxim, $C_{10}H_{16}NOH$ (Krystalle vom Schmelzp. 92 bis 93), welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure einen Körper, $C_{10}H_{16}O$ (Siedep. 228°, $n_D = 1,4835$, Volumgewicht = 0,9373 bei 17°), liefert. Verfasser bezeichnet diesen Körper als *Carvo-Tanaceton*. Nach seinen physikalischen Constanten scheint die Verbindung ein Alkohol, $C_{10}H_{15}OH$, mit zwei doppelten Bindungen zu sein, dessen labiler Form wir im Oxim begegnen. Durch die nahen Beziehungen zum Carvon wird eine Formel

$$\begin{array}{l} H_2C\,.\,CH(C_3H_7)\,.\,CH \\ HC\,.\,CH(CH_3)\,.\,CO \end{array}$$

für das Tanaceton sehr nahe gelegt; durch die Invertirung wird sodann das Carvo-Tanaceton gebildet, welchem man die Formel

$$\begin{array}{l} H_2C\,.\,C(C_3H_7):CH \\ H_2C\,.\,C(CH_3):C(OH) \end{array}$$

geben könnte. Durch Reduction des Carvo-Tanacetons mit Natrium und Alkohol erhält man *Tetrahydro-Carvo-Tanaceton*, $C_{10}H_{20}O$. Dickliches, nach Terpineol riechendes Oel; Siedep. 219 bis 220°, Volumgewicht = 0,9014 bei 17°, $n_D = 1,4685$. Das Carvo-Tanaceton ist mit dem Dihydrooxycymol Wallach's nicht identisch. Ebenso wenig sind Tanaceton und Thujon identisch; es ist bis heute noch nicht gelungen, ein festes Oxim oder eine feste Bisulfit-

[1]) Ber. 27, 895—898.

verbindung aus dem Thujon resp. Salvon zu erhalten. Ein durchgängiger Unterschied zeigte sich ferner im Drehungsvermögen genannter Substanzen. Tanaceton dreht bei 100 mm Säulenlänge ca. 68° rechts. Tanaceton, Thujon und Salvon liefern stets dieselben Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren von gleichem Drehungsvermögen, und nimmt Verfasser an, dafs das mit einem Stern (s. o.) bezeichnete Kohlenstoffatom die Verschiedenheit bedingt, da bei der Oxydation die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verschwinden würde. *Min.*

Theodor am Ende. Beitrag zur Kenntnifs des Poleyöles [1]). — Den Hauptbestandtheil des Poleyöles bildet das Keton $C_{10}H_{16}O$, das *Pulegon.* Aufser dem oximartigen Körper vom Schmelzp. 157°, den Beckmann bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Pulegon erhalten hat, erhält man das normale *Pulegonoxim* vom Schmelzp. 118 bis 119° (aus Aether), wenn zu einer siedenden Lösung von 10 g Pulegon in der fünffachen Menge Alkohol eine heifse Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser und gleich darauf eine warme Lösung von Kalihydrat in Wasser (1 : 1) zugesetzt wird. Das Pulegonoxim wird durch verdünnte Säuren nicht zu Nitrilen, sondern zu Pulegon gespalten, auch bei der Einwirkung von P_2O_5 und PCl_5 wird diesem Oxim nicht Wasser entzogen, man erhält es unverändert zurück. Neben dem festen Pulegonoxim entsteht ein flüssiger Antheil, welcher zum gröfsten Theil noch aus festem Oxim besteht. Das feste Pulegonoxim wird durch Natrium und Alkohol zu *Pulegonamin* vom Schmelzp. 49 bis 50°, dessen Oxalat gegen 109 bis 110° schmilzt, reducirt. Das flüssige Pulegonoxim wird bei dieser Reduction in ein Gemenge des Pulegonamins vom Schmelzp. 49 bis 50° und eines Amins vom Siedep. 205 bis 210° verwandelt, welches durch die Löslichkeit der Oxalate in seine Bestandtheile zerlegt wird. Durch Zersetzen des Pulegonoxims mit verdünnter Schwefelsäure wird ganz *reines Pulegon*, Siedep. 220 bis 225°, Brechungsindex bei 21° $n_D = 1{,}47974$, spec. Gewicht bei 20° = 0,933, erhalten. Bei der Behandlung des Poleyöles mit Ammoniumformiat hatte schon Wallach zwei Basen, Siedep. 160 bis 170° und Siedep. 250°, erhalten. Verfasser gewinnt dieselben Basen bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Pulegon. Das Reactionsproduct wird von einem Pulegon enthaltenden Antheil durch Destillation mit Dampf befreit, der Rückstand mit alkoholischem Kali verseift und abermals mit Dampf destillirt.

---

[1]) Inauguraldissertation Göttingen; Ref.: Chem. Centr. 1894, I, S. 743.

Mit den Alkoholdämpfen geht zuerst die niedrig siedende Base vom Siedep. 150 bis 151°, $C_7H_{13}NH_2$, über, welche durch Ueberführung in einen Harnstoff, Schmelzp. 173°, als *Heptylenamin* charakterisirt wird. Nach dieser Base geht mit den Wasserdämpfen die hochsiedende Base $(C_7H_{13})_2NH$, Siedep. 275°, über. Diese Base erstarrt in einer Kältemischung und wird als die zum Heptylamin gehörige secundäre Base mit zwei gleichen Alkylen angesprochen. Durch die Resultate dieser Arbeit und die früheren, über das Pulegon gesammelten Erfahrungen kommt Verfasser zu dem Schlufs, dafs die drei Formeln Beckmann's, sowie die Formel von Barbier für das Pulegon nicht zutreffend sein dürften. Die Formel von Semmler entspricht besser dem beobachteten Verhalten des Pulegons, bringt indessen die optische Activität desselben nicht in gewöhnlicher Weise zum Ausdruck. *Min.*

Terpene.

C. T. Kingzett. Die Oxydation von Terpenen und ätherischen Oelen durch die Luft[1]). — Beim Durchleiten von Luft durch ein Gemisch eines Terpens mit Wasser findet sich im Wasser stets Wasserstoffsuperoxyd und eine Substanz, die nach dem Verdunsten des Wassers als zähe Masse von bitterem Geschmack zurückbleibt. Ihre Zusammensetzung kommt der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ nahe. Unterwirft man russisches Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser der Luftoxydation, so erhält man beim Destilliren der wässerigen Lösung eine kleine Menge eines hellgelben, allmählich dunkler werdenden Oeles, dessen Geruch ähnlich dem des Thymols ist. Aus 25 Liter Terpentinöl wurden 23 g jenes Oeles erhalten. Nur ein Theil desselben ging zwischen 180 und 205° über. Der Analyse nach hat dasselbe die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$. Dampft man oxydirtes russisches Terpentinöl auf dem Wasserbade ab, bis alle flüchtigen Bestandtheile übergetrieben sind, so bleibt eine dunkelbraune, beim Erkalten spröde werdende Masse zurück, deren Zusammensetzung etwa der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ entspricht. Der Verfasser ist der Ansicht, dafs bei dieser Art der Oxydation die Terpengruppe erhalten bleibt. Essigsäure liefs sich zuweilen nur constatiren, wenn die Oxydation bei Gegenwart von Wasser vorgenommen wurde. *Bru.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe[2]) (V). — Die Numerirung der Kohlenstoffatome erfolgt nach Formel I für

[1]) Chem. News 69, 143. — [2]) Ber. 27, 436—454.

das Cymol. Verfasser nennt das Hexahydrocymol Terpan und bezeichnet alle Terpene nebst Pinen nnd Camphen als Terpentinöle; das Dihydrocamphen wird Camphan genannt. Die Terpentinöle zerfallen in zwei Classen, in die Terpadiene und die Camphene. Die hieraus abgeleiteten Namen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Terpengruppe		Camphangruppe	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadien	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadienon	Carvol		

Die doppelten Bindungen im Ringe werden nach den früheren Vorschlägen bezeichnet. Δ^1 bedeutet eine doppelte Bindung im Ringe, welche sich vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatom erstreckt. Bei den doppelten Bindungen, welche von einem Ringkohlenstoff zu einem Kohlenstoffatom der Seitenkette gehen, setzt Verfasser die Zahl des Kohlenstoffs in der Seitenkette in Klammer hinzu, so dafs $\Delta^{1(7)}$ eine doppelte Bindung zwischen dem Ringkohlenstoff 1 und dem Seitenketten-Kohlenstoff 7 bedeutet. Die Bezeichnung $\Delta^{1 \cdot 4(8)}$ bedeutet zwei doppelte Bindungen, von denen die eine vom Ringkohlenstoff 1 zum Ringkohlenstoff 2 geht, während die andere zwischen Ringkohlenstoff 4 und Seitenkohlenstoff 8 liegt. Für die Verhältnisse der doppelten Bindungen in den Terpenen und den Terpadienen schlägt Verfasser folgende Bezeichnungen vor.

Terpene.

Anzahl 6 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Bindungsverhältnisse der doppelten Bindungen.

Zahl	Bindungsweise
1	secundär-secundär,
2	primär-tertiär,
2	secundär-tertiär,
1	tertiär-tertiär.

Es bedeutet der Ausdruck secundär-secundär, dafs die beiden an der doppelten Bindung betheiligten Kohlenstoffatome im Terpan secundär mit Kohlenstoff verbunden sind u. s. w.

Lage der doppelten Bindungen.

Zahl	Lage	Bezeichnung
3	ganz im Ringe	cyklisch,
2	halb im Ringe	hemicyklisch,
1	ganz in der Seitenkette	acyklisch.

Terpadiene.

Anzahl 14 ohne Berücksichtigung der cis-trans-Isomerie und der Enantiomorphie.

Zahl	Lage der doppelten Bindungen	
5	cyklisch	cyklisch,
4	cyklisch	semicyklisch,
1	semicyklisch	semicyklisch,
3	cyklisch	acyklisch,
1	semicyklisch	acyklisch.

Constitution des Dipententetrabromides. Wallach hält wegen der optischen Activität an der Formel II, $\Delta^{1,5}$-Terpadien, für Dipenten fest, obgleich er bei der Addition von Halogenwasserstoff eine Verschiebung der doppelten Bindung annehmen mufs. Dem Verfasser scheint diese Verschiebung unwahrscheinlich; er ermittelt die Constitution des Dipentens in folgender Weise. Das krystallisirte Terpineol (Formel III) liefert bei der Bromirung das Dibromid von Wallach (Formel IV), aus welchem man durch Eisessig-Bromwasserstoff das 1-2-4-Tribromterpan (Formel V) erhält. Durch Bromirung in der Kälte, bei welcher eine Wanderung der Bromatome so gut wie ausgeschlossen ist, entsteht aus diesem Tribromterpan das *Dipententetrabromid* vom Schmelzp. 124°.

```
    I.            II.          III.            IV.            V.
    7
    C                                          CH3            CH3
    .                                          .              .
    C             CH3          CH3             C.Br           C.Br
   / \            / \\         / \\            / \            / \
 C6 1 2C         |   |        C    C         C    C Br      C    C Br
 |     |         |   |        |    |         |    |         |    |
 C5   3C         |   |        C    C         C    C         C    C
   \4/            \ /          \  /            \ /            \ /
    C             C3H7         C.OH            C.OH           C.Br
    .                          .               .              .
    C                          C3H7            C3H7           C3H7
   / 8\
  C    C
  9    10
```

Aus dem Tetrabromid wird mit Eisessig und Zinkstaub das Dipenten zurückgebildet; es sind demnach folgende drei Formeln für das Dipententetrabromid und für das Dipenten möglich:

VI.	VII.	VIII.
Terpadien $\Delta^{1,3}$	Terpadien $\Delta^{1,4}$	Terpadien $\Delta^{1,4(8)}$.

Verfasser beweist, dafs die Formel VIII dem Dipenten nicht zukommt. — II. *$\Delta^{1,4(8)}$-Terpadien identisch mit Terpinolen.* Das $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadien enthält eine cyklische und eine hemicyklische, tertiär-tertiäre Doppelbindung. Wie Thiele am Tetramethyläthylen gezeigt hat, bilden Körper mit tertiär-tertiärer Doppelbindung Nitrosochloride, welche sich durch die blaue Farbe und durch das chemische Verhalten von den Nitrosochloriden der Terpentinöle unterscheiden. Verfasser hat ein Terpanderivat aufgefunden, welches eine blaue Nitrosochloridverbindung liefert. Das von Wallach durch Bromirung des 1,4-Dibromterpans erhaltene Tribromid vom Schmelzp. 110° liefert bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub das Acetat eines Terpenols und mufs daher zwei benachbarte Bromatome enthalten. Von den drei möglichen Formeln für das Tribromid führt nur die Formel IX durch Entbromirung zu einem Derivat mit einer tertiär-tertiären Doppelbindung. Da das Tribromid von Wallach zu einem Terpenolacetat führt, welches ein blaues Nitrosochlorid liefert, so entspricht es der Formel IX. Das so erhaltene *$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetat* ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 110 bis 120° bei 17 mm Druck und

liefert bei der Verseifung das *$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol*, welches aus Aether in dicken Prismen vom Schmelzp. 69 bis 70° krystallisirt. Mit Brom in alkohol-ätherischer Lösung liefert es ein Dibromid *(4,8-Dibromterpen-1-ol)*, Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°. Das Dibromid des Acetats, $C_{12}H_{20}O_2Br_2$, bildet Blätter vom Schmelzp. 103°. Das Terpenol und sein Acetat geben mit Eisessig-Bromwasserstoff das trans-1,4-Dibromterpan (Dipentendihydrobromid) vom Schmelzp. 64°. Die Dibromide des Terpenols und seines Acetats geben mit Eisessigbromwasserstoff das 1-4-8-Tribromid von Wallach vom Schmelzp. 110°, d. h. das Ausgangsproduct. Dem $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol kommt demnach die Formel X, seinem Dibromid, dem 4,8-Dibromterpen-1-ol, die Formel XI zu.

```
    IX.             X.              XI.
    C               C               C
    .               .               .
   C.Br            C.OH            C.OH
  C/ \C           C/ \C           C/ \C
                  |   |           |   |
  C   C           C   C           C   C
   \ /             \ /             \ /
   C.Br             C              C.Br
    .               ..              .
   C.Br             C              C.Br
  C/ \C           C/ \C           C/ \C
```

Das *Nitrosochlorid des $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-olacetats* entsteht durch Versetzen einer Lösung des Acetats in alkoholischer Salzsäure mit einer concentrirten wässerigen Natriumnitritlösung und bildet spitzige, himmelblaue, atlasglänzende Blätter vom Schmelzp. 82°; beim Erwärmen mit Alkohol zerfällt es in die Componenten. Auch das Terpenol selbst liefert ein festes, blaues Nitrosochlorid. Dem festen Terpenol von Schimmel kommt die Formel XII, dem flüssigen Terpenol (Fliedergeruch von Schimmel) die Formel XIII zu. Um bei der Abspaltung von Wasser aus dem $\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol Umlagerungen zu vermeiden, ging man vom Terpenolacetat aus und erhitzte dieses mit Chinolin bis zum Siedepunkt des letzteren; das bei dieser Reaction entstehende *Terpinolen* ist das $\Delta^{1,4(8)}$-Terpadien (Formel VIII); es liefert ein Dibromid vom Schmelzp. 69 bis 70° und mit vier Atomen Brom das von Wallach beschriebene Tetrabromid des Terpinolens. Das Terpinolendibromid liefert mit Eisessigbromwasserstoff das 1-4-8-Tribromterpan. Diesem Terpinolendibromid kommt die Formel XIV eines Δ^{1}-4-8-Dibromterpens zu.

```
   XII.            XIII.            XIV.
    C                C                C
    .                .                .
    C              C.OH               C
  C/ \\C          C/  \C           C/ \\C
  |    |          |    |           |    |
  C\  /C          C\ //C           C\  /C
    C.OH             C                C.Br
    .                .                .
    C                C                C.Br
  C/ \C            C/ \C            C/ \C
```

III. *Constitution des Dipentens.* Von den drei möglichen Formeln für das Dipenten VI, VII, VIII (S. 1753) kommt die letztere dem Terpinolen zu. Von den zwei übrigbleibenden giebt Verfasser der Formel VI den Vorzug, weil, wie bei den Hydroterephtal- und Hydrophtalsäuren beobachtet wurde, eine doppelte Bindung die andere anzieht. Das Dipenten ist daher das $\Delta^{1,3}$-Terpadien. Die Beobachtung von Wallach, dafs aus dem Δ^{1}-Terpen-4-ol durch Wasserabspaltung Terpinolen und Dipenten entstehen, ist mit dieser Formel in gutem Einklang. Gegen diese Formel spricht nur die von Wallach beobachtete Bildung des Dipententetrabromids bei der Behandlung des Monobromisocymols (Siedep. 140 bis 145° bei 13 bis 15 mm Druck) mit Bromwasserstoff. Verfasser glaubt aber, dafs das Monobromisocymol von Wallach ein durch hochsiedende sauerstoffhaltige Verbindungen verunreinigtes Dibromdipenten gewesen ist, welches mit Bromwasserstoff leicht das Tetrabromid liefern könnte. — IV. *Constitution des Terpinens.* Da das Terpinen mit Bromwasserstoff nicht das 1,4-Dibromterpan liefert, gehört es nicht zu den drei direct von Δ^{1}-Terpen-4-ol ableitbaren Terpadienen. Da es ferner stets als Endproduct der Einwirkung von Säuren auf andere Terpadiene auftritt, ist anzunehmen, dafs wegen der gegenseitigen Anziehungen der Doppelbindungen diese in benachbarter Stellung sind. Da die benachbarte Stellung $\Delta^{1,3}$ dem Dipenten entspricht, so bleiben nur die Stellungen $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{3,5}$ übrig (Formeln XV, XVI). Dem vom Verfasser früher[1]) aus Methylisopropylchinit (Formel XVII) erhaltenen Terpinen ähnlichen Kohlenwasserstoff kommt die Formel XVI eines $\Delta^{3,5}$-Terpinens zu. — Nach der obigen Formulirung enthält das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von Lebel und van't Hoff, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen.

---

[1]) Ber. 26, 233; JB. f. 1893, S. 1021.

```
    XV.            XVI.              XVII.
     C               C                CH3
     .               .                 .
     C               C                 C
   C/ \\C          C/ \C         HO.C/ \C
   ||   |          |   |             |   |
   C\  /C          C\ //C            C\ /C.OH
     C               C                 C
     .               .                 .
     C               C                C3H7
   C/ \C           C/ \C
```

Min.

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe[1] (VI). — *Eucarvol, ein neues Carvol.* Durch Behandlung von Carvol mit Eisessig-Bromwasserstoff und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Aether erhält man *Hydrobromcarvol*, $C_{10}H_{14}OHBr$, als eine farblose Krystallmasse von campherähnlicher Consistenz und vom Schmelzp. 32°. Das *Hydrobromcarvoxim* schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 136°, die Phenylhydrazinverbindung bei 123 bis 124°, die Phenylhydrazinverbindung des Carvols bei 109 bis 110°. Durch Behandeln einer trockenen ätherischen Lösung des rohen Hydrobromcarvols unter Abkühlung mit Eis mit methylalkoholischem Kali erhält man das *Eucarvol*, $C_{10}H_{14}O$, welches bei 25 mm Druck bei 104 bis 105° siedet und einen an Pfefferminze und Menthol erinnernden Geruch besitzt. Spec. Gew. = 0,948 bei 20°. Es verwandelt sich durch Kochen glatt in Carvacrol. Beim Kochen einer Spur von Eucarvol mit ca. 2 ccm einer concentrirten methylalkoholischen Kalilösung entsteht eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Wasser sofort verschwindet. Das Eucarvol dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nicht. Das *Eucarvoxim* bildet Blättchen vom Schmelzp. 106° (das d-Carvoxim schmilzt bei 74°, das i-Carvoxim bei 93°). Diese drei Carvoxime sind in chemischer Beziehung von einander verschieden und entsprechen drei verschiedenen isomeren Carvolen. Zwei von diesen, Carvol und Eucarvol, lassen sich aus ihren Oximen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure direct isoliren, das Isocarvoxim dagegen liefert bei dieser Behandlung Carvacrol. Das Isocarvol ist daher entweder mit Carvacrol tautomer oder es geht leicht in letzteres über. Unter der Annahme, dafs keines von den drei Carvolen die semicyklische Doppelbindung enthält, sind für diese Verbindungen nur drei Formeln denkbar:

---

[1]) Ber. 27, 810—816.

CH_3	CH_3	CH_3 H
HC CO	HC CO	HC CO
H_2C CH	HC CH_2	HC CH
$C . C_3H_7$	$C . C_3H_7$	$C . C_3H_7$
Carvol	Eucarvol	Isocarvol

Durch Reduction des Eucarvols mit Natrium und Alkohol entsteht ein *Dihydrocarveol* vom Siedep. 217 bis 219°, welches von dem aus Carvol erhaltenen Körper vom Siedep. 224,5° verschieden ist. — *Nachtrag zur fünften Mittheilung.* Bei der Darstellung des Terpenols durch Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure nach Wallach bildet sich in reichlicher Menge das *$\Delta^{4(8)}$-Terpen-1-ol.* Zur Isolirung desselben verwandelt man das Terpenolgemisch in das Acetat und behandelt dieses mit Natriumnitrit und Salzsäure, wobei das blaue Nitrosochlorid krystallisirt. — Um Spuren von *Terpinen* neben anderen Terpentinölen nachzuweisen, sowie um Terpinen aus einem Gemisch von Terpentinölen zu entfernen, eignet sich das Beckmann'sche Chromsäuregemisch aus 6 Thln. Kaliumdichromat (besser Natriumdichromat), 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser. Schüttelt man ein Terpinen enthaltendes Terpentinöl mit diesem Reagens, so scheiden sich sofort braune schmierige Flocken aus, während alle anderen Terpentinöle, wie Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol und Pinol davon unangegriffen bleiben. Das Terpinen wird von dem Reagens schon in der Kälte vollständig zerstört. *Min.*

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe (VII). Ueber die Terpenone der Carvongruppe [1]). — Das Dihydrocarvon addirt HBr, wie das Carvon. Spaltet man aus diesen Hydrobromiden mittelst alkoholischen Kalis HBr ab, so erhält man aus dem Carvon das isomere Eucarvon [VI. Abhandlung [2])], aus dem Dihydrocarvon das isomere Caron (nach Carum Carvi, Kümmel, genannt), welches seiner Entstehung nach ungesättigt sein sollte, indessen vollständig beständig gegen Permanganat ist. Caron addirt Bromwasserstoff und Brom und wird durch Erhitzen in ungesättigte Isomere verwandelt, kann aber wegen seiner Beständigkeit gegen Permanganat keine doppelte Bindung enthalten und mufs in demselben eine einfache, aber sprengbare Parabindung angenommen werden. Der Schlufs, dafs sowohl bei der Reduction von Benzolderivaten, als auch bei der Abspaltung von

[1]) Ber. 27, 1915—1923. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

Bromwasserstoff aus gebromten Hexahydrobenzolverbindungen immer nur ungesättigte, eine doppelte Bindung enthaltende Körper entstehen, scheint unrichtig zu sein. Dieser Schlufs hat bekanntlich bei der Discussion der Benzolformel eine grofse Rolle gespielt. Folgende Formeln werden das Gesagte erläutern:

```
       CH3 H              CH3 H               C3H7
        \ /                \ /                  .
         C                  C                   C
       /   \              /   \               / | \
      C     CO           C     CO            C  |  CO
 I.   |     |      II.   |     |      III.   |  |  |
      C     C            C     C             C  |  C
       \\  /              \   /               \ | /
         C                  C                   C
         .                /   \                 .
       C3H7             C3H7   Br             C3H7
   Dihydrocarvon       Hydrobromid            Caron

                                       H   CH3
                                        \ /
         C              C                C
       / | \          /   \            /   \
      C  |  C        C     C          C     C:N.NH.CO.NH2
 IV.  |  |  |    V.  |     |    VI.   |     |
      C  |  C        C     C          C     C
       \ | /          \\  /            \   /
         C              C                C
                                       /   \
                                      H     C3H7
```

Die in dem Caron angenommene Parabindung ist durch Halogene sprengbar, so dafs man, wenn diese Ansicht sich bestätigt, auch zwei Tetrahydrobenzole (IV u. V) wird annehmen müssen. Bis jetzt sind vier isomere ungesättigte Terpenone bekannt. 1. Dihydrocarvon, durch Reduction des Carvons erhalten. 2. Carveol von Wallach, erhalten durch Erhitzen des Oxydationsproductes des festen Terpineols mit verdünnter Schwefelsäure. 3. Carvotanaceton von Semmler, durch Erhitzen des Tanacetons erhalten. 4. Dihydroeucarvon durch Reduction des Eucarvons dargestellt. — Was die Methoden zur Untersuchung derartiger Ketone betrifft, so krystallisiren die Semicarbazidverbindungen derselben sehr schön, zeigen grofse Verschiedenheit und einen hinlänglich scharfen Schmelzpunkt, und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in die Componenten gespalten. Auch die pikrinsauren Amidoguanidinverbindungen besitzen eine grofse Krystallisationsfähigkeit. Die Constitution der Semicarbazidverbindungen entspricht dem Schema VI. Zur Darstellung derselben wird salzsaures Semicarbazid in wenig Wasser gelöst, mit alkoholischem Kaliumacetat und dem Keton versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt. Die Dauer der Reaction schwankt zwischen einigen Minuten und vier bis fünf Tagen;

Wasser scheidet eine völlig krystallisirende Substanz aus. Zur Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone wird salzsaures Amidoguanidin mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung nothwendige Menge Alkohol zugefügt; nach kurzem Kochen ist die Reaction beendet. Man setzt Wasser und Natronlauge hinzu und extrahirt die flüssige Base mit Aether. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel wird in heifsem Wasser suspendirt und mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt. Der Niederschlag wird aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Das *Caron* ist ein farbloses, nach Campher und Pfefferminze riechendes Oel. Siedepunkt etwa 210° corr. Giebt ein flüssiges Oxim. Die *Semicarbazidverbindung*, $C_{10}H_{19}ON_3$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 169° und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die *pikrinsaure Amidoguanidinverbindung* krystallisirt aus Alkohol in Prismen und flachen Blättern. Bei längerem Sieden liefert das Caron neben Condensationsproducten das ungesättigte Carveol von Wallach. Bromwasserstoff führt das Caron in das Ausgangsproduct zurück. Mit Brom liefert das Caron ein flüssiges Bromid, wahrscheinlich das Keton des Dipentendihydrobromids. Tropft man Dihydrocarvon in mit Eis gekühlte concentrirte Schwefelsäure, so entsteht das Carveol von Wallach; letzteres scheint also das endliche Umlagerungsproduct verschiedener Isomeren dieser Gruppe zu sein. — *Dihydroeucarveol*, $C_{10}H_{18}O$, entsteht durch Reduction des Eucarvons mit Natrium und Alkohol und ist ein farbloses, dickes Oel vom Siedep. 109 bis 110° bei 21 mm Druck; es wird von Permanganat angegriffen. Durch Behandlung des Alkohols mit der Beckmann'schen Chromsäuremischung bildet sich das *Dihydroeucarvon*, $C_{10}H_{16}O$, vom Siedep. 86 bis 88° bei 14 mm Druck. Das Keton ist gegen Permanganat unbeständig. Das Jodhydrat des öligen Oxims krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzp. 161°. Das Nitrosoderivat des Dihydroeucarvons krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 119 bis 120° unter Aufschäumen.

Uebersicht über die Semicarbazidverbindungen der Carvongruppe.

	Schmelzp.	Krystallform
Tanaceton	171—172°	Zugespitzte Prismen
Caron	167—169°	Lange Nadeln und Prismen
Dihydrocarvon . .	187—188°	Feine Prismen

	Schmelzp.	Krystallform
Dihydroeucarvon .	189—191°	Dünne Blätter
Carveol	202—205°	Spindelförmige oder sechsseitige Blätter
Carvotanaceton . .	177—179°	Rhombische Tafeln und schiefe Prismen
Carvon	162—163°	Sechsseitige Tafeln
Eucarvon	183—185°	Concentrisch gruppirte Prismen

Die Semicarbazidverbindungen sind durch Kochen mit Säuren viel leichter spaltbar, als die Oxime. ***Min.***

Adolf Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe[1] (VIII). — Neuere Versuche über das aus Dihydrocarvon durch HBr-Anlagerung und -Abspaltung erhaltene Caron machen die früher in demselben angenommene Parabindung unwahrscheinlich, indem gefunden wurde, dafs sich das Caron dem Nitrosochlorid gegenüber wie Menthon verhält und namentlich damit eine tertiäre Nitrosoverbindung liefert. Wahrscheinlich ist in dem Caron ein Trimethylenring enthalten, dessen Stellung offenbar von der Stellung des Bromatoms in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons abhängt. Statt der alten Paraformel (I) ergiebt sich für das Caron die neue Formel (II), welche vorläufig den Thatsachen am meisten zu entsprechen scheint:

```
        CH3                    CH3
         .                      .
         C                      C
      C/ | \C                C/   \CO
I.       |            II.    .     :
      C\ | /CO               C-----C
         C                     \ /
         .                      C
                                .
        C3H7                   C3H7
```

Das Caron liefert ein öliges, in Alkalien und Säuren lösliches *Oxim*, welches bei der Reduction mit Natrium und Alkohol *Carylamin*, $C_{10}H_{19}N$, liefert. Diese Base ist in alkoholischer Lösung gegen Permanganat beständig und liefert ein ***Benzoylderivat***, $C_{10}H_{18}N.COC_6H_5$, das aus Essigäther in grofsen, flachen Prismen vom Schmelzp. 123° krystallisirt, sowie ein Phenylsenfölderivat vom Schmelzp. 145 bis 146°. Aus dem Chlorhydrat des Carylamins erhält man beim Abdampfen auf dem Wasserbade in verdünnter, alkoholischer Lösung das Salz des *Vestrylamins*. Diese Base gleicht dem Geruch nach ganz dem Carylamin, wird aber augenblicklich von Permanganat angegriffen und liefert ein harzartiges Benzoyl-

[1] Ber. 27, 3485—3498.

derivat. Wahrscheinlich ist das Vestrylamin die dem Carveol entsprechende Aminbase; es ist verschieden von dem Dihydrocarvylamin (Schmelzpunkt der Benzoylverbindung 181 bis 182°) und auch von dem Dihydroeucarvylamin (Schmelzpunkt der Benzoylverbindung 155 bis 156°). Dihydrocarvylamin, Dihydroeucarvylamin, Vestrylamin und Carylamin sind stellungsisomere Basen. — Carylaminchlorhydrat destillirt grofsentheils unverändert über, ein Theil wandelt sich jedoch hierbei in einen dem Silvestren ähnlichen Kohlenwasserstoff, *Carvestren*, $C_{10}H_{16}$, um. Die Entstehung dieses Körpers beruht auf der Umwandlung eines Theiles des Carylamins in Vestrylamin, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen fast glatt Carvestren liefert. Der reine Kohlenwasserstoff siedet bei 178° (corr.), riecht, frisch dargestellt, schwach nach Dipenten und verharzt schnell an der Luft. Er entfärbt Permanganat augenblicklich, wird vom Chromsäuregemisch in der Kälte oxydirt, zeigt die Sylvestrenreaction und dreht die Polarisationsebene nicht. Zur Darstellung des Carvestrens erhitzt man das Vestrylaminchlorhydrat in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff und behandelt das so gewonnene Rohöl mit Eisessigbromwasserstoff in der Kälte, wobei neben einem nicht krystallisirenden, schweren Oele das in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 48 bis 50° krystallisirende *Carvestrendibromhydrat*, $C_{10}H_{16} . 2 HBr$, resultirt. Letzteres liefert mit Eisessig und essigsaurem Silber ein Terpin, welches in quadratischen Pyramiden vom Schmelzp. 127° krystallisirt. Aus dem Dihydrobromid wird das Carvestren durch Destillation mit Chinolin abgeschieden. *Carvestrendihydrochlorid* krystallisirt aus Eisessig in langen Prismen vom Schmelzp. 52,5°. — Die charakteristische, intensiv blaue Färbung, welche Carvestren und Silvestren beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur Essigsäureanhydridlösung zeigen, macht es sehr wahrscheinlich, dafs das optisch inactive Carvestren in demselben Verhältnifs zum linksdrehenden Sylvestren steht, wie das Dipenten zum l-Limonen, d. h. dafs es ein Gemisch einer gleichen Anzahl von Molekülen des links- und des rechtsdrehenden Sylvestrens ist. Hiermit stimmen auch die übrigen Eigenschaften des Carvestrens und seiner Verbindungen. Mit der Annahme, dafs das Carvestren i-Sylvestren ist, stimmt, dafs die activen Formen Limonen und Sylvestren und ebenso das inactive Dipenten und das Carvestren bei analoger Darstellung den gleichen Siedepunkt besitzen. Die Hydrochloride und -bromide des Carvestrens sind wahrscheinlich die racemischen Hydrochloride und -bromide des Sylvestrens. — Wegen der langsamen Addition von

Bromwasserstoff ist es wahrscheinlich, dafs im Carvestren beide doppelte Bindungen benachbart sind. Nach ihrer Oxydirbarkeit und der Leichtigkeit, mit der sie Bromwasserstoff aufnehmen, kann man die Terpentinöle in zwei Classen theilen: I. Leicht oxydirbar, langsam HBr aufnehmend: Carvestren und Terpinen. II. Schwer oxydirbar, sofort HBr aufnehmend: Limonen und Terpinolen. Da nun das Terpinolen die beiden doppelten Bindungen nicht direct verbunden enthält, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs das Limonen (Formel I) getrennte doppelte Bindungen enthält, während Carvestren (Formel II) und Terpinen direct verbundene enthalten. Der Nachweis direct verbundener, doppelter Bindungen im Carvestren würde auch zur Annahme direct verbundener, doppelter Bindungen im Dihydrobenzol führen, welches eine ähnliche Farbenreaction zeigt und sich gegen Eisessigbromwasserstoffsäure und gegen das Chromsäuregemisch genau so verhält wie das Carvestren. Dem Dipenten kann nur die Formel $\Delta^{1,8}$ (III) oder $\Delta^{1,4}$ (IV) zukommen, woraus hervorgeht, dafs ein Terpentinöl optisch activ sein kann, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten.

```
      CH3              CH3              CH3              CH3
       C                C                C                C
     C/ \\C           C/ \\C           C/ \\C           C/ \\C
I.   |    |     II.   |    |     III.  |    |     IV.   |    |
     C\\ /C           C\ //C           C\ //C           C\\ /C
       C                C                C                C
      C3H7             C3H7             C3H7             C3H7
```

Min.

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und ätherischen Oele. (28. Abhandlung.) Ueber das Verhalten der Oxime cyklischer Ketone und über die Ueberführung von Terpenderivaten in aliphatische Verbindungen von gleicher Anzahl der Kohlenstoffatome [1]). — Verfasser hat früher [2]) gezeigt, dafs die Oxime der cyklischen Ketone sich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid leicht in isomere Verbindungen verwandeln lassen. Er findet jetzt, dafs sich auch concentrirte Schwefelsäure für den Zweck eignet. Beide Reagentien führen nicht unter allen Bedingungen zu denselben Producten. Die Isomerisation vollzieht sich sehr leicht und meist sehr vollständig. Die neuen Producte sind physikalisch und chemisch vom Ausgangsmaterial verschieden. Die cyklischen Oxime lassen sich unter Abspaltung von Wasser

---

[1]) Ann. Chem. **278**, 302—329. — [2]) JB. f. 1893, S. 1550.

in Nitrile verwandeln, wobei eine Hauptspaltung des Kohlenstoffringes erfolgt und die cyklischen Verbindungen in ungesättigte aliphatische übergehen. Diese Fettverbindungen stehen in allernächster Beziehung zu einigen natürlich in ätherischen Oelen vorkommenden Substanzen, welche die Träger pflanzlicher Aromata sind. — *Iso-l-menthonoxim* vom Schmelzp. 119 bis 120° entsteht aus l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$, auch durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Phosphorsäureanhydrid. Am bequemsten wird es in folgender Weise erhalten: 20 g Menthonoxim werden in 40 ccm mit Eis gekühlter, concentrirter Schwefelsäure eingetragen, dann vorsichtig erwärmt, die braune Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich die Verbindung vom Schmelzp. 119 bis 120° zum gröfsten Theil ausscheidet. Der Rest wird durch Neutralisiren mit Natronlauge gefällt. Der Körper krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln und liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung, Abdestilliren des Chloroforms und Phosphoroxychlorids und Erhitzen des Rückstandes auf 100° eine *Base*, $C_{20}H_{35}N_2Cl$, welche aus Alkohol oder Aether in farblosen Prismen vom Schmelzp. 59 bis 60° krystallisirt und in heifsem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Die Base zeigt $[\alpha]_D = -186{,}35^0$ und zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und das *Nitril*, $C_{10}H_{17}N$. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{35}N_2Cl.2HCl$, und das Jodhydrat bilden weifse Krystalle. — *Menthonitril*, $C_9H_{17}CN$, bildet sich bei der Behandlung von l-Menthonoxim mit Phosphorsäureanhydrid oder besser durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Iso-l-menthonoxim in Chloroformlösung. Die Reaction verläuft nach folgenden Gleichungen:

I. $C_{10}H_{18}NOH + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_{10}H_{18}NCl$;
II. $2C_{10}H_{18}NCl = HCl + C_{20}H_{35}ClN_2$;
III. $C_{20}H_{35}ClN_2 = HCl + 2C_{10}H_{17}N$.

Das Nitril siedet bei 225 bis 226°; spec. Gew. = 0,8365 bei 20°, Molekularrefraction $M = 48{,}04$ und 48,01 (berechnet $M = 46{,}48$). Beim Kochen des Nitrils mit Natriumalkoholat entsteht das *Säureamid*, $C_9H_{17}CONH_2$, welches aus Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 105 bis 106° krystallisirt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Durch Verseifung des Amids entsteht eine flüssige Säure von der Formel $C_9H_{17}.COOH$. Durch Reduction des Menthonitrils mit Alkohol und Natrium entstehen zwei Basen, welche als Oxalate getrennt werden. Das schwer lösliche Salz ist das saure Oxalat des *Menthonylamins* oder *aliphatischen Menthylamins*, $C_{10}H_{19}NH_2$, welches als Hauptproduct entsteht

und bei 207 bis 208° siedet. Spec. Gew. = 0,8075 bei 20°. Molekularrefraction = 51,58 (berechnet 51,69). Die Base ist schwach rechtsdrehend. Das Oxalat krystallisirt in Blättchen mit 1/2 Mol. Wasser, das Chlorhydrat und das Chloroplatinat sind krystallinische Körper. Das *Oxamid*, $(C_{10}H_{19}NHCO)_2$, aus 2 Mol. Base und 1 Mol. Oxalester, schmilzt bei 82 bis 83°. — Aus den letzten Mutterlaugen des Menthonylaminoxalats fällt durch Uebersättigen mit Alkali eine ölige Base, $C_{10}H_{23}ON$, aus, welche bei 252 bis 255° siedet; sie erscheint als eine Oxybase oder als ein Hydrat des Menthonylamins, $C_{10}H_{21}N + H_2O$, aus dem sie wahrscheinlich durch Addition der Elemente des Wassers unter Lösung der Aethylenbindung sich bildet. — *Alkohol*, $C_{10}H_{19}.OH$. Das aus Menthonylaminoxalat und Natriumnitrit erhaltene Menthonylaminnitrit zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entbindung von Stickstoff und Bildung eines Alkohols, $C_{10}H_{20}O$, welcher bei 7 mm Druck bei 95 bis 105° siedet und mit Menthol isomer ist. Spec. Gew. = 0,8315 bei 20°. $[\alpha]_D = + 2,008°$. Das diesen Alkohol enthaltende Product hat einen an Rosen erinnernden Geruch und enthält aufser dem Nitrit des Alkohols und etwas freier salpetriger Säure noch einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, welcher bei 153 bis 156° siedet und das spec. Gew. 0,7545 und die Molekularrefraction 47,67 (berechnet 47,34) zeigt. — *Aldehyd*, $C_{10}H_{18}O$, entsteht durch Oxydation des Alkohols, $C_{10}H_{20}O$, mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung und ist ein Oel von intensivem Apfelsinengeruch. Ein von Gildemeister aus Oleum aurant. mittelst der Bisulfitverbindung erhaltenes Product riecht ungemein ähnlich wie der Aldehyd, $C_{10}H_{18}O$. Ohne Zweifel gehören die auf synthetischem Wege gewonnenen Körper, $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$, demselben Verbindungstypus an, wie einige in ätherischen Oelen vorkommende aliphatische Alkohole und Aldehyde. — Bei dem Uebergange des Menthonoxims in das Nitril, $C_{10}H_{17}N$, erfolgt eine Aufspaltung des Kohlenstoffringes. Legt man für Menthonoxim die Formel

$$(CH_3)_2CH.CH\!<\!\begin{matrix}C(NOH).CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!CH.CH_3$$

zu Grunde, so kann dem Nitril die Formel $(CH_3)_2CH.CH(CN).CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$ oder $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CN$ zukommen. Im letzteren Falle erhalten Alkohol und Aldehyd, welche aus dem Nitril dargestellt wurden, die Formeln $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2OH$ und $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CHO$. Möglicher Weise ist der neue Aldehyd *Bihydrocitral*, der neue Alkohol ein *Bihydrolinalool* oder *-geraniol*.

Beim Vergleichen der neuen Körper mit dem natürlich vorkommenden Citronellal und dessen Derivaten zeigte sich, dafs die letzteren und die Menthonderivate zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch sind. Die Aufspaltung des Menthonringes stellt eine Phase von principieller Bedeutung in der Geschichte der Terpenerforschung dar. Zum Schlufs giebt Verfasser einen Rückblick auf diese Forschung. *Min.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. (29. Abhandlung.) I. Ueber Verbindungen der Carvonreihe. [Mitbearbeitet von H. Schrader[1]).] — Obgleich die Carvonformel von H. Goldschmidt für den Fortschritt der Forschung die besten Dienste geleistet hat, existiren doch Thatsachen, die sich mit ihr nur schlecht vereinigen lassen. Die Untersuchungen des Verfassers bezwecken, jene Widersprüche zu beseitigen, resp. eine allen Thatsachen besser Rechnung tragende Carvonformel aufzufinden. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Carvon entsteht neben Carvoxim ein krystallinisches Nebenproduct, $C_{10}H_{18}O_2N_2$, vom Schmelzp. 174 bis 175°, welches wahrscheinlich durch Addition von Hydroxylamin zu Carvoxim entsteht und als $C_{10}H_{14}NOH + NH_2.OH$ aufzufassen ist. Durch Eintragen von Carvoxim in reine, concentrirte Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser entsteht eine Lösung, aus der durch Alkali eine feste, an der Luft sehr leicht veränderliche Base niedergeschlagen wird. Erfolgt die Ausscheidung der Base in Gegenwart von Schwefligsäure, so erhält man ein farbloses Präparat, welches aus methylalkoholischer Lösung durch einige Tropfen Wasser niedergeschlagen wird. Die Base, $C_{10}H_{15}ON$, ist dem Carvoxim isomer und bildet kleine, weifse Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 174°. Die Base ist ein Amidophenol; sie läfst sich diazotiren und mit Phenolen zu rothen Farbstoffen paaren; sie löst sich nicht nur in Säuren, sondern auch in Alkalien. Durch Kochen der Diazolösung mit Wasser oder durch Erwärmen eines Salzes der Base mit Eisenchlorid entsteht *Thymochinon*, $C_{10}H_{12}O_2$, vom Schmelzp. 45 bis 46°. Die Base vom Schmelzp. 173 bis 174° ist also ein Amido-oxy-p-cymol, in dem Amido- und Oxygruppe auch in Parastellung zu einander stehen. Da durch Eliminiren der Amidogruppe Thymol entsteht, folgt für die Base die Constitution eines *p-Amidothymols*, welches entsteht, indem das Carvoxim (I) zuerst aus dem labilen Gleichgewichtszustande eines partiell hydrirten, ungesättigten Benzolderivates in den stabileren einer

[1]) Ann. Chem. 279, 366—390.

gesättigten Benzolverbindung übergeht, d. h. das ungesättigte Hydrocymolderivat wird zu einem gesättigten Cymolderivat, nämlich zu Cymylhydroxylamin (II), welches sich, wie auch andere aromatische Hydroxylamine, in ein p-Amidophenol (III) umlagert:

```
        CH3                    CH3                       CH3
        |                      |                         |
        CH                     C                         C
    HC/   \C:NOH           HC/  \\C.NH.OH            HC/  \\C.NH2
I.   |     |         II.    ||    |          III.     ||    |
    HC\\  /CH              HC\  //CH            HO.C\  //CH
        C                      C                         C
        |                      |                         |
        C3H7                   C3H7                      C3H7
```

Durch Erhitzen von Carvoxim mit concentrirter Kalilauge im Rohre auf 230 bis 240° entsteht eine Base $C_{10}H_{15}N$; Siedep. 240 bis 241°, spec. Gew. = 0,954, n_D = 1,543 bei 19°. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$, bildet Blättchen vom Schmelzp. 207°, die *Diacetylverbindung*, $C_{10}H_{13}N(COCH_3)_2$, schmilzt bei 66°, die *Monoacetylverbindung*, $C_{10}H_{13}NH.CO.CH_3$, bei 72°. Die Base ist demnach *Carvacrylamin*, $C_6H_3CH_{3[1]}NH_{2[2]}C_3H_{7[4]}$. Wahrscheinlich lagert sich das Carvoxim auch bei Gegenwart von Kali zunächst in Cymylhydroxylamin um, welches dann durch das Kali in ein substituirtes Ammoniak verwandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt leichter in Gegenwart eines Reductionsmittels, z. B. Stannochlorid. — Bei der Reduction des Carvons mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydrocarveol, $C_{10}H_{17}.OH$. Erwärmt man Carvon mit Zinkstaub in alkalischer oder essigsaurer Lösung, so entsteht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen ein Körper, $C_{10}H_{16}O$, welcher aber kein Alkohol, sondern ein Keton ist; er erwies sich (wenn man vom d-Carvon ausging) als identisch mit dem *l-Dihydrocarvon*, welches man durch Oxydation des d-Dihydrocarveols, $C_{10}H_{17}.OH$, erhält. Als Nebenproduct entsteht bei der Reduction des Carvons ein linksdrehender Körper vom Schmelzp. 148 bis 149°, wahrscheinlich das Pinakon der Carvonreihe, $C_{20}H_{30}O_2$. Er bildet grofse, glasglänzende Prismen, ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger in Alkohol und Aether, sehr schwer in Petroläther. Das *Dihydrocarvoxim*, $C_{10}H_{16}NOH$, wird in zwei Formen erhalten, in schwerer löslichen, nadelförmigen Krystallen und (aus den Mutterlaugen) in durchsichtigen, bei 88 bis 89° schmelzenden Prismen. Die beiden Oximformen sind auf Dimorphismus oder physikalische Isomerie zurückzuführen; die nadelförmigen Krystalle verwandeln sich bei längerer Berührung mit Alkohol in die prismatischen. Beim Behandeln des Dihydro-

carvoxims mit concentrirter Schwefelsäure entsteht keine eigentliche Base, sondern ein isomeres Oxim. Das *Isooxim* schmilzt bei 87 bis 88° und krystallisirt aus allen Lösungsmitteln nur in Prismen. Aus d- oder l-Bihydrocarvoxim erhält man mit Eisessigbromwasserstoffsäure ein *gebromtes Tetrahydrocarvoxim*, $C_{10}H_{17}BrNOH$, vom Schmelzp. 109°. Das bei 87 bis 88° schmelzende *Isodihydrocarvoxim* giebt kein HBr-Additionsproduct. Das Hydrobromid vom Schmelzp. 109° ist in Wasser unlöslich und linksdrehend; beim Schmelzen verwandelt es sich unter Verlust von einem Molekül Wasser in das *Bromhydrat des Carvacrylamins*, $C_{10}H_{15}N.HBr$. Diese Reaction zeigt, dafs Bihydrocarvon und Thujon in naher Beziehung zu einander stehen. In den hochsiedenden Antheilen des Thujaöls findet sich ein Keton vom Siedep. 220 bis 230°, welches ein bei 93 bis 94° schmelzendes Oxim, $C_{10}H_{16}NOH$, und eine bei etwa 94 bis 95° schmelzende Schwefelwasserstoffverbindung giebt und wahrscheinlich mit dem Carvotanaceton von Semmler identisch ist. — Die früher beschriebene, mit Bihydrocarvon isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom Siedep. 199° aus dem Oxydationsproduct des Bihydrocarveols liefert mit warmer Hydroxylaminchlorhydratlösung und Kali ein Gemisch einer niedrig (111 bis 112°) und einer hoch (164 bis 165°) schmelzenden Verbindung, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Aether und in heifsem Wasser unterscheiden. Beide haben die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOH + H_2O$. — Durch Oxydation des aus Pinylamin dargestellten Alkohols, $C_{10}H_{16}O$, erhält man *Isocarvon*, $C_{10}H_{14}O$; Siedep. 222 bis 224°, spec. Gew. bei 19° = 0,989, $n_D = 1,5067$. Mit Hydroxylamin liefert das Keton ein Oxim, $C_{10}H_{14}NOH$, vom Schmelzp. 98°, mit Schwefelwasserstoff eine weifse, in Chloroform leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung. — Löst man gewöhnliches Bihydrocarvon in Eisessigbromwasserstoffsäure und fügt unter Abkühlen Brom zu der Lösung, so entsteht ein *Dibromid des Bihydrocarvons*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, welches glänzende Krystalle aus Aether oder Methylalkohol bildet. Das Bromid aus d- und l-Bihydrocarvon ist stark activ und schmilzt bei 69 bis 70°; die inactive Modification schmilzt bei 96 bis 97°. — *Carvontetrabromid*, $C_{10}H_{14}OBr_4$, aus d-Carvon schmilzt bei 119 bis 121°; das Tetrabromid aus racemischem i-Carvon bildet zollgrofse Krystalle vom Schmelzp. 74 bis 76°. — II. Zur Charakteristik der Sesquiterpene. [Mitbearbeitet von F. E. Tuttle[1].] *Caryophyllennitrosat*, $C_{15}H_{24}N_2O_4$, wird aus

[1]) Ann. Chem. 279, 391—397.

Nelkenöl durch Behandlung mit Amylnitrit, Eisessig und concentrirter Salpetersäure bei — 15° erhalten; es krystallisirt aus Benzol in feinen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149° und ist in Alkohol, Aether, Eisessig unlöslich. Mit Piperidin erhält man das *Piperidinnitrolamin*, $C_{20}H_{34}ON_2$, welches durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 141 bis 143° aus Alkohol bildet. — Das *Urethan des Caryophyllenalkohols*, $C_{22}H_{31}O_2N$, aus dem Alkohol und Carbanil, krystallisirt aus Aether-Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 137°. *Caryophyllenacetat*, $C_{15}H_{25}O.CO.CH_3$, wird aus dem Jodid, $C_{15}H_{25}J$, vom Schmelzp. 61° durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig erhalten, Krystalle aus Methylalkohol. Der *Kohlenwasserstoff*, $C_{30}H_{50}$, krystallisirt aus Essigäther oder absolutem Alkohol in grofsen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzp. 144 bis 145°; er ist vollständig gesättigt und gegen Oxydationsmittel sehr beständig. — Der Patschoulialkohol, $C_{15}H_{25}.OH$, verliert leicht die Elemente des Wassers (z. B. durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 180°) unter Bildung von *Patschoulen*, $C_{15}H_{24}$, einem cedernartig riechenden Kohlenwasserstoff; Siedep. 254 bis 256°, spec. Gew. = 0,939 bei 23°, n_D = 1,500 94. Der Patschoulialkohol enthält wahrscheinlich das Hydroxyl in tertiärer Bindung. — Das von E. Merck aus Champacaholz durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene *Champacol* oder *Guajol*, $C_{15}H_{25}.OH$, wird durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet sehr grofse, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 91° und Siedep. 288°. Es ist identisch mit dem von Schimmel u. Co. 1892 aus dem Guajac-Holz isolirten Körper. Charakteristisch für die Verbindung sind die lebhaften Färbungen, welche sie in Berührung mit wasserentziehenden Agentien hervortreten läfst. Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° entsteht ein blauer *Kohlenwasserstoff*, $C_{15}H_{24}$; Siedep. 124 bis 128° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,910 bei 20°, n_D = 1,50114. *Min.*

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele [30. Abhandlung][1]. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat (3 Mol.) auf Limonentetrabromid (1 Mol.) erhält man in nicht ganz reinem Zustande die *Verbindung* $C_{10}H_{14}Br.OC_2H_5$ vom Siedep. 142 bis 148° bei 13 mm Druck. Bei Anwendung von Natriummethylat erhält man die entsprechende *Methylverbindung* $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$ vom Siedep. 137 bis 140° bei 14 mm Druck, spec. Gew. = 1,251 und n_D = 1,51963 bei 18°. Die Reaction

[1]) Ann. Chem. 281, 127—147.

zwischen Limonentetrabromid und alkoholischem Alkali verläuft in folgenden Phasen:

I. $C_{10}H_{16}Br_4 = 2\,HBr + C_{10}H_{14}Br_2$.

II. $C_{10}H_{14}Br_2 + NaOR = NaBr + C_{10}H_{14}Br.OR$.

Die Methyl- und die Aethylverbindung liefern beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure Dipententetrabromid vom Schmelzp. 125°. Das Bromatom des Methyläthers läfst sich nur schwer eliminiren. Beim Behandeln der Methylverbindung $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$ mit Natrium und Alkohol entsteht der *Körper* $C_{10}H_{15}.OCH_3$, Siedep. 210 bis 212°, spec. Gew. = 0,9065, $n_D = 1{,}47586$ bei 18°, welcher optisch activ ist und Halogen und Halogenwasserstoff mit Leichtigkeit addirt. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lösung entsteht inactives Carvon, welches mit Hydroxylamin das bekannte inactive Carvoxim vom Schmelzp. 92° lieferte. Diese Thatsachen beweisen, dafs die Verbindung $C_{10}H_{15}.OCH_3$ der Methyläther des noch unbekannten und wahrscheinlich in freiem Zustande nicht existenzfähigen Carveols, $C_{10}H_{15}.OH$, ist. Es ist hierdurch ein neuer Uebergang vom Limonen zum Carvon erreicht worden. Für Limonentetrabromid sind die folgenden drei Formeln möglich:

I.	II.	III.
CH_3 Br	CH_3 Br	CH_3 Br
H_2 HBr	H_2 HBr	BrH HBr
H_2 HBr	BrH H_2	H_2 H_2
C_3H_7 Br	C_3H_7 Br	C_3H_7 Br

Formel III kann wegen des allgemeinen Verhaltens des Tetrabromids ganz aufser Discussion bleiben; es ist nur die Wahl zwischen I und II. v. Baeyer[1]) hat sich für I entschieden. Nach Verfasser steht aber Formel I nicht gut im Einklang mit den Thatsachen, und es bleibt für das Tetrabromid nur noch Formel II übrig, falls man alle Bromatome innerhalb des Kohlenstoffringes stehend annehmen will. Man könnte nun weiter schliefsen, dem Carvon käme die Formel IV und dem Dipenten die Formel V zu. Diese Carvonformel ist aber durch obige Versuche nicht genügend begründet, weil bei der entscheidenden Reaction Inactivirung eintritt, welche von Bindungsverschiebungen begleitet sein kann. Die Festlegung einer Formel für das krystallisirte Limonentetrabromid beweist nicht die Constitution des

[1]) Ber. 27, 436; dieser JB., S. 1751 ff.

Limonens, weil vorher bewiesen werden mufs, dafs bei der Bildung des Tetrabromids eine einfache Lösung der Aethylenbindungen durch Addition erfolgt. Dies gilt für das krystallisirte, bei 104° schmelzende active Limonentetrabromid, da es sich bei der Reduction mit Zink und Essigsäure glatt in actives Limonen zurückverwandeln läfst, während bei der Reduction des flüssigen Bromids neben Kohlenwasserstoff viele mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Producte entstehen, welche u. a. Acetate zu enthalten scheinen. Das krystallisirte Limonentetrabromid, welches vorzugsweise in Gegenwart von Wasser entsteht, ist demnach das normale, und da für dasselbe nur die Formeln I und II in Frage kommen können, so bleiben für das Limonen die Formeln VI und VII.

```
    IV.            V.              VI.              VII.
    CH3            CH3             CH3              CH3
     |              |               |                |
  H //\ O       H2 /\\ H            C                C
                                H2C //\\ CH      H2C //\\ CH
  H2 \// H      H \/ H2         HC \\/ CH2       H2C \// CH
     |              |               C                C
    C3H7           C3H7             |                |
                                   C3H7             C3H7
```

Beiden Formeln stehen manche Schwierigkeiten entgegen, namentlich die Abwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne van't Hoff's. Es ist aber wohl wahrscheinlich, dafs für cyklische Systeme, auch ohne dafs ein einzelnes Kohlenstoffatom asymmetrisch zu sein braucht, in Folge asymmetrischer Lage der um den Kohlenstoffring gelagerten Bestandtheile zum *geschlossenen Kohlenstoffcomplex* die Möglichkeit optischer Activität gegeben sein kann. — Das aus *Terpineol* vom Schmelzp. 35° dargestellte Tribromid enthält drei Atome Brom in derselben Stellung wie das Limonentetrabromid, in der That entsteht aus dem Tribromid durch Bromzufuhr Dipententetrabromid. Das vierte in das Tribromid einführbare Bromatom ist sehr fest gebunden. Die obigen Versuche erlauben ferner den Schlufs, dafs die in dem Tribromid enthaltenen Bromatome (1) und (4) leicht als Bromwasserstoff austreten können, und ferner, dafs das Bromatom (2) leicht austauschbar sein mufs. Der Versuch hat das vollkommen bestätigt. Durch Erwärmen des aus dem Terpineol dargestellten Tribromids mit Natriummethylat entsteht der oben beschriebene *Carveolmethyläther*, $C_{10}H_{15}.OCH_3$, vom Siedep. 210 bis 212°, der durch Oxydation und nachfolgende Behandlung mit Hydroxylamin in-

actives Carvoxim lieferte. Diese Ueberführung des festen Terpineols in Carvon bietet einen neuen, von den früheren ganz unabhängigen Beweis für die Constitution des Terpineols. — Die vom Verfasser früher ausgesprochene Vermuthung, daſs die beiden von ihm beobachteten Modificationen des Dipentendijodhydrats den von v. Baeyer beschriebenen Bibrom- und Bichlorhydraten entsprechen, hat sich nicht bestätigt. Dem niedrig schmelzenden Dipentendichlorhydrat entspricht vielmehr ein Bijodhydrat, welches gleichfalls viel niedriger schmilzt als die beiden vom Verfasser gewonnenen Modificationen. Das von A. Oppenheim 1862 dargestellte Bijodhydrat ist nur eine sehr unreine Form des vom Verfasser dargestellten Jodids. Das Bijodhydrat des Verfassers enthält ein Atom Jod fester gebunden als das andere. *Min.*

O. Wallach. Zur Kenntniſs der Terpene und der ätherischen Oele (31. Abhandlung). Ueber Pinol und dessen Ueberführung in Verbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt und von neuem Typus [1]). — Wie Verfasser früher [2]) nachgewiesen hat, entsteht das *Pinol*, $C_{10}H_{16}O$, in reichlicher Menge aus dem Terpineolbibromid, $C_{10}H_{17}Br_2 . OH$, durch HBr-Abspaltung. Reines Pinol zeigte: Siedep. 183 bis 184°, spec. Gew. = 0,942 bei 20°, $n_D = 1{,}47145$, woraus sich die für ein Oxyd, $C_{10}H_{16}O$, mit einer Aethylenbindung berechnete Molekularrefraction ergiebt. Neben Pinol entsteht bei der Zersetzung des Terpineolbromids immer mehr oder weniger Pinolhydrat. Das freie Pinol ist gegen Reductionsmittel sehr beständig. Das *Pinolbibromid* geht durch energisch wirkende Reductionsmittel, wie Ameisensäure, leicht in Cymol über. Durch Kochen des Bibromids mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht als Hauptproduct das *Acetat des Pinolglycols*, $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$; als Nebenproduct erhält man Cymol. Die beiden Vorgänge:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 + H_2 = 2\,BrH + H_2O + C_{10}H_{14},$$
$$C_{10}H_{16}OBr_2 + Zn\,(OCOCH_3)_2 = ZnBr_2 + C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$$

laufen einander parallel, der zweite kommt aber überwiegend zur Geltung. Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Pinolbibromid *in der Kälte* entsteht als Hauptproduct das feste *Terpineol*. Die Ersetzung des Sauerstoffes durch Brom im Pinolbibromid gelingt weder durch Behandlung mit Bromwasserstoff in der Kälte noch mit Phosphortribromid. Dagegen nimmt das dem Brom gegenüber ganz gesättigte Bibromid leicht noch 1 Mol. HBr additionell auf und geht quantitativ in das *Tribromid*,

---

[1]) Ann. Chem. 281, 147—166. — [2]) Daselbst 277, 113; JB. f. 1893, S. 1549.

$C_{10}H_{17}OBr_3$, über. Letzteres krystallisirt aus Essigäther in spröden Nadeln oder säulenförmig ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Bei der Reduction des Tribromids mit Natrium und Alkohol entsteht neben ungesättigten, durch Kaliumpermanganat in der Kälte schon vollkommen oxydirbaren Verbindungen ein Körper vom Siedep. 225°, welcher wahrscheinlich mit *Bihydrocarveol* identisch ist. Wird das Tribromid mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt, so entsteht ein neues *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, welches ähnlich wie Amylacetat riecht; Siedep. 215 bis 218°, spec. Gew. 0,912, n_D = 1,46405 bei 23°. Das Keton giebt ein flüssiges Oxim und mit Natriumbisulfit eine sehr leicht lösliche, in Blättchen krystallisirende Doppelverbindung. Gegen Brom und gegen Kaliumpermanganatlösungen verhält es sich wie eine ungesättigte Verbindung. Bei der Reduction des Ketons mit Natrium und Alkohol erhält man einen *secundären Alkohol*, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 218 bis 220°, spec. Gew. bei 21° = 0,91, n_D = 1,47096. Der Körper stellt eine sehr viscöse Flüssigkeit von sehr haftendem, angenehmem, ebenso an Linalool wie an Terpineol erinnerndem Geruch vor. Beim Behandeln des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet der alkoholische Geruch und macht einem cineolähnlichen Platz, was auf die Bildung eines Oxyds hindeutet. Durch Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lösung läfst sich der Alkohol wieder in das zugehörige Keton zurückverwandeln. Diese Verbindungen gehören nicht der Carvon- oder Hydrocarvonreihe an, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieselben aliphatischer Natur sind. — *Constitution des Pinols und seiner Derivate.* Wenn das bei 35° schmelzende Terpineol ein Δ_1-Oxy-4-Tetrahydrocymol ist, so ergeben sich für das Pinol, welches ein Oxyd ist, die Formeln II oder III, durch welche die zwei Möglichkeiten der Entstehung des Pinols aus dem Terpineolbibromid (I) verdeutlicht werden

I.	II.	III.
CH_3	CH_3	CH_3
CBr	C	C
H_2C — CHBr	H_2C — CH	HC — CH
OH	O	O
H_2C — CH_2	H_2C — CH	H_2C — CH_2
C	C	C
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7

Die Formel II ist für das Pinol wegen des Verhaltens und der Bildungsweise der Substanz ganz unannehmbar; es bleibt somit

für Pinol die Formel III, welche einen grofsen Theil der beobachteten Erscheinungen befriedigend erklärt. Für das Pinolhydrat sind mit Rücksicht auf seine directe Bildung aus Terpineolbromid die Formeln IV oder V denkbar:

IV.
CH_3
C
HC CH.OH
H_2C CH_2
C
C_3H_7 OH

V.
CH_3 OH
C
H_2C CH
O
H_2C CH_2
C
C_3H_7

Aus der Pinolformel III ergiebt sich für das Pinolbibromid die Formel VI und für das Pinolglycol die Formel VII. Das Bibromid, $C_{10}H_{16}OBr_2$, ist keine ungesättigte Verbindung, weil sie Brom nicht additionell aufnimmt. Die Bildung des Tribromids, $C_{10}H_{17}OBr_3$, aus dem Bibromid durch Addition von HBr erfolgt wahrscheinlich unter Ringsprengung, so dafs das Tribromid etwa die Formel VIII hat.

VI.
CH_3 Br
C
BrHC CH
O
H_2C CH_2
C
C_3H_7

VII.
CH_3 OH
C
HO.HC CH
O
H_2C CH_2
C
C_3H_7

VIII.
CH_3
CBr_2
BrHC CH_2
O
H_2C CH_2
C
C_3H_7

Das acyklische Tribromid würde einerseits durch Reduction mit Natrium und Alkohol unter HBr-Abspaltung in eine cyklische Verbindung der Carvonreihe zurückgehen können, andererseits (unter anderen Reductionsbedingungen) eine aliphatische Verbindung zu geben vermögen. Zum Schlufs bemerkt Verfasser, dafs das Verhalten von Pinol und Terpineol bei der Oxydation nicht ohne Weiteres mit der oben angenommenen Pinolformel und mit der sonst nach den verschiedensten Richtungen so gut gestützten Terpineolformel in Einklang zu bringen ist. *Min.*

Georg Wagner. Zur Oxydation cyklischer Verbindungen [1]). — *Mentomenthen.* Nach den Untersuchungen von v. Baeyer

[1]) Ber. 27, 1636—1654.

nimmt in diesem Menthen die Doppelbindung den Platz Δ^3 ein. Nach Verfasser ist es aber nicht ausgeschlossen, dafs das Menthen Δ^3 eine Beimengung seines Isomeren Δ^2 enthält. In letzterem Falle war bei der Oxydation des Mentomenthens die Bildung zweier Glycole und einer zweibasischen Säure, $C_{10}H_{18}O_4$, zu erwarten. Bisher ist es zwar nicht gelungen, diese Erwartung zu bestätigen, die Untersuchungen liefern aber keine Beweise gegen die Richtigkeit derselben. In der Nomenclatur folgt Verfasser dem Vorschlage Baeyer's, nur bezeichnet er mit dem Namen „Terpene" die Gruppe cyklischer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ verschiedener Structur und bezeichnet Hexahydrocymol als Menthan, Tetrahydrocymole als Menthene, Dihydrocymole als Menthadiene u. s. w. — Bei der Behandlung des Menthols mit concentrirter Schwefelsäure entsteht nicht Menthen, sondern das um zwei Wasserstoffatome reichere Hexahydrocymol (Menthan), $C_{10}H_{20}$, vom Siedep. 168 bis 169° und $D_{0^0} = 0,8066$. Deshalb wurde das *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, aus Menthylchlorid durch Kochen mit Anilin dargestellt; Siedep. 166,5 bis 168,5°; Hauptfraction Siedep. 167 bis 168°, $[\alpha]_D = + 24,5$, $D_{0^0} = 0,8277$. Durch Oxydation des Menthens mit Kaliumpermanganat und durch fractionirte Destillation des Reactionsproductes im Vacuum und im CO_2-Strome wurden zwei Hauptfractionen erhalten, von denen die eine bei 104,5 bis 105,5° (13,5 mm), die andere zwischen 129,5 und 131,5° (13 mm) siedete. Das niedriger siedende Product besitzt einen an Menthol erinnernden Geschmack; es ist ein *Ketoalkohol* von der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ und $D_{0^0} = 0,9881$. Mit Carbanil liefert es ein *Urethan*, $C_{12}H_{23}O_3N$, vom Schmelzp. 157°, mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{10}H_{19}O_2N$, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 132 bis 133°. Das höher siedende Oxydationsproduct erweist sich als das mit dem Ketoalkohol correspondirende Glycol, $C_{10}H_{18}(OH)_2$; der Körper erstarrt nach längerem Stehen und krystallisirt aus Petroleumäther in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 76,5 bis 77°. Essigsäureanhydrid wirkt auf das Glycol nicht nur esterificirend, sondern auch wasserentziehend ein; neben einem Gemisch von Acetaten wurde ein bei 179 bis 180° siedendes Terpen erhalten. — Aufser dem *Menthenglycol* und dem Ketole wurden Essigsäure, Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$ (Schmelzp. 93 bis 94,5°), und *δ-Isobutyryl-β-methylvaleriansäure*, $C_{10}H_{18}O_3$ (Silbersalz $C_{10}H_{17}O_3Ag$), erhalten, welche flüssig, in Wasser schwer löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist, unter gewöhnlichem Druck bei 288 bis 290° und unter 19 mm bei 182 bis 185° siedet. Diese Ketonsäure oxydirt sich bei der Reaction zu Methyladipinsäure und Aceton resp. zu dessen Spaltungsproducten Essig- und Kohlensäure:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH \\ \quad CH_2.CH_2.C.CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CH.OH \\ \quad CH_2.CH_2.C(OH).CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CO \\ \quad CH_2.CH_2.C(OH).CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.COOH \\ \quad CH_2.CH_2.CO.CH(CH_3)_2 \end{array} \longrightarrow$$

$$COOH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH + CO(CH_3)_2.$$

Pinol und Pinen. Nach Wallach geht Pinol bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Terebinsäure über, während Pinolglycol Terpenylsäure liefert. Verfasser erhielt bei der Oxydation des Pinols durch 1 proc. Permanganatlösung in der Kälte zuerst das Glycol, $C_{10}H_{18}O_3$, welches aus Aether und Essigester in rhombischen Prismen vom Schmelzp. 126 bis 127°, aus Wasser in tafelartigen, monoklinen Krystallen vom Schmelzp. 128 bis 129° krystallisirt; das Diacetat, $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$, ein dickflüssiges Liquidum, siedete unter 17 mm Druck bei 166 bis 167°. Bei weiterer Einwirkung des Permanganats geht das *Pinolglycol*, durch einige wohlriechende Zwischenproducte passirend, in Terpenylsäure und eine geringe Menge Terebinsäure über. Die Entstehung der Terpenylsäure aus Pinol unter äufserst gemäfsigten Oxydationsbedingungen, bei welchen noch niemals Umlagerungen wahrgenommen worden sind, giebt das Mittel, die Constitution des Pinols zu bestimmen. Nach Schryver[1]) ist die Terpenylsäure (Formel I) das Lacton der Oxyisopropylglutarsäure, und man ist berechtigt, die Atomgruppe II in dem Pinol fertig gebildet vorauszusetzen, auch deshalb, weil Pinol den Charakter eines γ-Oxyds hat. Was die Verknüpfung dieser Gruppe mit dem Reste $C.CH_3$ betrifft, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden, die in den Formeln III und IV ihren Ausdruck finden.

```
        I.                              II.
CH2----CH--------CH2            CH2--CH--------CH2
CO--O--C(CH3)2   COOH           C--O--C(CH3)2  C

        III.                            IV.
CH2-----CH---CH2                CH2-----CH --CH2
|  CH3.C.CH3 |                  |  CH3.C.CH3 |
|       \O   |                  |       \O   |
CH=====C-----\CH                CH2-----C-- -\C
       |                                |
      CH3                              CH3
```

Die Formel IV wird aus folgenden Gründen ausgeschlossen, und es bleibt nur die Formel III übrig. Pinol entsteht durch Einwirkung

---

[1]) Chem. Soc. J. 63, 1327; JB. f. 1893, S. 786 f.

verdünnter Schwefelsäure auf Sobrerol (Formel V), welches von Sobrero bei der Oxydation des Terpentinöls mit Sauerstoff im Sonnenlicht gewonnen wurde. Das *Sobrerol* ist als ein γ-Glycol, anzusprechen, denn solche haben, wie Lipp gezeigt hat, die Fähigkeit, unter dem Einflusse verdünnter Säuren leicht in die correspondirenden Oxyde überzugehen. Dafs Sobrerol ein ungesättigtes Glycol ist, wird durch das Verhalten bei der Oxydation mit 1 proc. Permanganatlösung bewiesen, wobei ein viersäuriger *Alkohol*, $C_{10}H_{20}O_4$, entsteht, welcher Nadeln vom Schmelzp. 155,5 bis 156° bildet und mit dem Limonetrit isomer ist. Das aus dem Pinol in der ersten Phase der Oxydation entstehende Glycol geht in das Ketol (VI) über, welches durch hydrolytische Spaltung und Oxydation in die Ketosäure (VII) verwandelt wird. Letztere oxydirt sich zu Terpenylsäure und Essigsäure. Andererseits oxydirt sich das Ketol vor der Hydrolyse zu Terebinsäure und Pyrotraubensäure, resp. Essigsäure und Kohlensäure. Dem Pinen kommt nach Verfasser die Formel VIII zu.

```
              V.                                       VI.
CH2——CH———CH2                          CH2———CH———CH2
  CH3.C.CH3   |                        |  CH3.C.CH3    |
     OH       |                        |        \O\    |
CH===C(CH3)—CH.OH                      CO—(H2C).C(OH)——CH

           VII.                                   VIII.
CH2——CH———CH2                          CH2———CH———CH2
|  CH3.C.CH3  |                        |  CH3.C.CH3    |
|       \O\                            |        \      |
COOH  CO———CH                          CH===C(CH3)—CH
       CH3

           IX.                                    X.
CH2———CH———CH2                         CH2——— CH———CH2
   CH3.C.CH3  |                        |  CH3.C=CH2    |
      OH      |                        |               |
CH===C(CH3)—CH2                        CH===C(CH3)—CH2
```

Aus der Formel VIII des Pinens leitet sich die Formel IX für das feste Terpineol ab, und die Entstehung des Dipentens aus dem festen Terpineol führt zu einer Formel X, welche sowohl die optische Activität des Limonens, auch die Inactivität seines Dihydrobromids und des Terpins erklärt und die Uebergänge von dem Limonen resp. Dipenten zu dem Dihydrobromid, sowie aus diesem zu dem Terpin, als auch die umgekehrten Uebergänge

vom Terpin zu dem Dihydrobromid und Dipenten als ganz einfache darstellt. *Min.*

Georg Wagner. Zur Oxydation cyklischer Verbindungen [1]). — Die neue Dipentenformel gestattet eine einfache Erklärung auch für den Uebergang in das Carvoxim, da Best [2]) gezeigt hat, dafs Carvol mit Kaliumpermanganat eine Oxyterpenylsäure, welche in ein Dilacton überzugehen befähigt ist, liefert, und da die Bildung einer solchen Säure aus Carvol nur dann als ein regelrecht verlaufender Procefs erscheint, wenn man dem letzteren die folgende, dem Dipenten entsprechende Structur beilegt:

$$\begin{array}{ccc} & \overset{7}{CH_3} & \\ \overset{6}{CO} & \!\!\!-\!\!\!-\overset{1}{C}=\!=\!= & \overset{2}{CH} \\ \vdots & \overset{10}{CH_3}.\overset{8}{C}:\overset{9}{CH_2} & | \\ \overset{5}{CH_2} & -\!\!-\overset{4}{CH}-\!\!- & \overset{3}{CH_2} \end{array} + 2\,H_2O + O_2 = \begin{array}{ccc} & CH_3\;OH & \\ CO & -\!\!-C-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!- & CH(OH) \\ | & CH_3.C(OH).CH_2(OH) & | \\ CH_2 & -\!\!-CH-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!- & CH_2 \end{array}$$

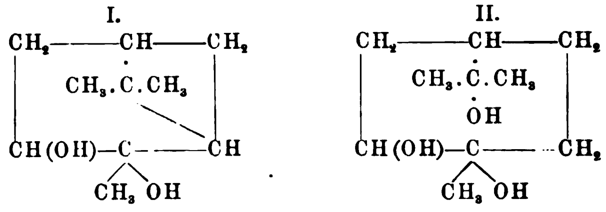
Carvol — unbekanntes Zwischenproduct

$$\longrightarrow \begin{array}{ccc} COOH & & COOH \\ | & CH_3.C(OH).CH_2(OH) & | \\ CH_2 & -\!\!-CH-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!- & CH_2 \end{array} + CH_3.COOH.$$

Man sieht hieraus zugleich, dafs der Oxydiaterpensäure nicht die von Best vorgeschlagene Formel einer α-γ-, sondern einer γ-δ-Dioxyisopropylglutarsäure zukommt. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der neuen Carvolformel findet Verfasser in den Resultaten, welche Wallach [3]) bei der Oxydation des aus Carvol durch Reduction entstehenden Dihydrocarveols erlangt hat. — Die Oxydation des französischen Terpentinöls von Schimmel u. Co. (Siedep. 157 bis 159°) wurde von Mariuza in derselben Weise, wie die des Menthens, ausgeführt. Aus je 50 g des Terpentinöls wurden ca. 15 g neutraler Producte erhalten. Die Trennung der letzteren geschah durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck in CO_2-Atmosphäre und führte zu zwei Hauptfractionen, von denen bei 14 mm die eine bei 122 bis 124° und die andere bei 145 bis 147° oder unter 21 mm bei 130 bis 132° und bei 150 bis 152° siedete. Die höher siedende Fraction besteht aus *Pinenglycol*, $C_{10}H_{18}O_2$, das sich leicht dehydratisiren läfst, wenn man es, in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure bis zum Sieden erhitzt. Bei dieser Reaction entstehen neben Pinol (Hauptproduct) ein mit Hydroxylamin reagirender

[1]) Ber. 27, 2270—2276. — [2]) Daselbst, S. 1218; dieser JB., S. 1003 ff.; vgl. auch S. 1624. — [3]) Ann. Chem. 277, 151; JB. f. 1893, S. 1549.

Körper, welcher nicht näher untersucht werden konnte, und ein Isomeres des Pinenglycols. Letztere Verbindung, $C_{10}H_{18}O_2$, krystallisirt in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 191 bis 191,5°. Die Entstehung dieser drei Verbindungen läfst sich mit Hülfe der neuen Pinenenformel leicht erklären. Dem Glycol kommt nämlich nach dieser die Structur I zu, und es ist zu erwarten, dafs dieses Glycol als ein Derivat des Pinens, in welchem die dem letzteren eigene Structur (der Tetramethylenring) noch erhalten ist, unter dem Einflusse der Säure leicht ein Molekül Wasser addiren und in das Trioxyhexahydrocymol (II) übergehen kann.



Dieses Glycerin ist ein secundär hydroxylirtes Terpin und kann vermuthlich, ebenso wie dieses, bald das eine tertiäre Hydroxyl, bald das andere unter Bildung von Aethylenbindungen als Wasser abspalten. Hierdurch müssen drei ungesättigte Glycole entstehen: 1. Sobrerol, wenn die Bindung Δ^1 entsteht, und 2. zwei α-Glycole, wenn die Bindungen $\Delta^{4(8)}$ oder $\Delta^{8(9)}$ gebildet werden. Bei weiterer Wasserabspaltung wird Sobrerol in Pinol übergehen, während die beiden α-Glycole die zugehörigen Ketone liefern können. Die Verbindung vom Schmelzp. 191 bis 191,5° stellt wahrscheinlich eins von diesen α-Glycolen vor, während die oximbildende Verbindung als eins der Ketone anzusehen ist. — Die niedriger siedende Fraction hat die Formel eines Ketoalkohols, $C_{10}H_{16}O_2$; sie reagirt nicht mit Carbanil, dagegen mit Hydroxylamin unter Bildung eines öligen, stickstoffhaltigen Productes; sie reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung und bildet mit ammoniakalischer Silberlösung Spiegel. Diese Fraction stellt, wie die höher siedende, augenscheinlich ein Gemenge vor. Aufser den neutralen Producten entstehen bei der Oxydation des Terpentinöls auch saure, von denen die einen mit Wasser flüchtig, die anderen nicht flüchtig sind; ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. ***Min.***

S. Tolloczko. Die Oxydation des Menthens und dessen chemische Structur[1]. — Verfasser bezweckte mit seiner Arbeit

[1]) Anz. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau 1894, S. 267; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 543—544.

die Erweiterung des Wagner'schen Gesetzes über die Oxydation von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen auf solche von cyklischer Structur, welche die doppelte Bindung innerhalb der geschlossenen Kohlenstoffkette enthalten, und die Feststellung der Structur des Menthens durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Er erhielt eine Reihe von Menthenderivaten, welche sich von der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH . CH_3 \\ \cdot \\ CH_2—C{=\!=}CH \\ \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ CH_2.CH(CH_3).CH_2 \end{array}$$

ableiten. Es wurden gewonnen: ein *Menthenglycol*, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, in zwei physikalisch-isomeren Formen, einer flüssigen und einer krystallisirten, ein Ketonalkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.O.OH$, eine Flüssigkeit vom Siedep. 104,5 bis 105,5° bei 13,5 mm Druck, $[\alpha]_D = -1° 35'$, ferner eine Reihe saurer Producte, welche durch Spaltung des ursprünglichen Menthenmoleküles entstanden sind. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Menthol lieferte einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, welcher die Eigenschaften eines Polymethylens zeigte. Derselbe wird *Menthan* genannt. Daneben werden andere Producte gebildet; es konnten Sulfocymolsäure und ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{36}$, anscheinend ein Condensationsproduct des Menthens, nachgewiesen werden. *Min.*

Leo C. Urban und Edward Kremers. Die Mentholgruppe [1]). — *Menthen*, $C_{10}H_{18}$, wurde von Verfassern aus Menthol durch Einwirkung von saurem Kaliumsulfat dargestellt. Es siedet bei 165° bei 744 mm, hat das spec. Gew. 0,8134 bei 20° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +31,83°$. Das hieraus gewonnene *Menthennitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}NOCl$, schmilzt bei 113° und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +13,76°$. Erhitzt man das Nitrosochlorid im Rohr auf 115°, so tritt plötzlich Salzsäureabspaltung ein und *Nitrosomenthen*, $C_{10}H_{17}NO$, sublimirt. Dasselbe schmilzt bei 67°. Reducirt man Nitrosomenthen mittelst Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht eine *Amidoverbindung*, $C_{10}H_{17}NH_2$, die in Form ihres Nitrates isolirt wird. Löst man das Nitrat der Base in Essigsäure und fügt langsam Natriumnitrit hinzu, so entsteht ein Oel, das nach der Reinigung bei 210 bis 215° siedet und einen *Alkohol* von der Formel $C_{10}H_{18}O$ darstellt. Dieser Alkohol addirt Brom und giebt bei der Behandlung mit Chromsäure eine dunkelfarbige Chromsäureverbindung. Bei der Darstellung der Amidoverbindung bildet sich als Nebenproduct ein öliger Körper,

[1]) Amer. Chem. J. 16, 395—404.

der bei 204 bis 206° siedet und ein *inactives Menthon*, $C_{10}H_{18}O$, darstellt, dessen spec. Gew. 0,9071 bei 18° beträgt und dessen *Oxim* bei 82° schmilzt. Behandelt man das Menthon in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium, so entsteht ein bei 29 bis 31° schmelzender Körper, vermuthlich Menthol. Die Bildung von Menthon, $C_{10}H_{18}O$, einem Keton als Nebenproduct bei der Reduction von Nitrosomenthen in saurer Lösung, spricht dafür, dafs Nitrosomenthen ein Oxim ist, durch dessen theilweise Hydrolyse Hydroxylamin abgespalten wird neben dem Keton $C_{10}H_{16}O$, das nun weiter zu $C_{10}H_{18}O$ reducirt wird. Erwärmt man Nitrosomenthen mit Salzsäure, so entsteht thatsächlich neben Hydroxylamin ein Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$, der bei 210 bis 212° siedet, dessen spec. Gew. 0,9150 bei 20° beträgt und dessen Oxim, $C_{10}H_{16}NOH$, bei 67° schmilzt. *Tr.*

Leo C. Urban und Edward Kremers. Vom Pinen abstammende Ketone[1]). — *Nitrosopinen* und *Nitrosomenthen* sind beide sehr beständig gegen Schwefelsäure, während beim Erwärmen mit Salzsäure beide zerlegt werden. Behandelt man Nitrosopinen mit Salzsäure, so resultirt ein öliger Körper, wahrscheinlich ein Keton, $C_{10}H_{14}O$, und nebenbei entsteht Hydroxylamin. Wallach hat als Zersetzungsproduct beim Erhitzen des Pinylaminchlorhydrates ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, beobachtet, dessen Entstehung wahrscheinlich auf eine Nebenreaction während der Reduction des Nitrosopinens mit Zink und Essigsäure zurückzuführen ist, ähnlich der Bildung des Menthons bei der Reduction von Nitrosomenthen. *Tr.*

L. Bouveault. Stereoisomerie in der Campherreihe[2]). — Sättigt man Terpentinöl mit Salzsäuregas, so erhält man ein krystallinisches Monochlorhydrat vom Terpen, sog. *künstlichen Campher*, während die Mutterlauge ein *öliges Monochlorhydrat* enthält. Verfasser hat nun die Einwirkung von metallischem Natrium auf diese beiden Chlorhydrate untersucht. Bereits Montgolfier hat den künstlichen Campher mit Natrium in der Wärme behandelt und erhielt bei seinen Versuchen eine Mischung eines inactiven Camphens und eines festen Hydrocamphens von der Formel $C_{10}H_{18}$. Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf das flüssige Chlorhydrat entstand ein braunes Reactionsproduct von flüssiger Beschaffenheit, das nach dem Reinigen und wiederholter fractionirter Destillation sowie Ausfrierenlassen schliefslich einen bei 148 bis 149° siedenden Kohlenwasserstoff

[1]) Amer. Chem. J. 16, 404—406. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 134—144.

von der Formel $C_{10}H_{18}$ und ein krystallinisches *Camphen* ergab. Als das feste Monochlorhydrat des Terpens in gleicher Weise mit Natrium behandelt wurde, entstand neben einem bei 148 bis 149° siedenden *Hydrocamphen* gleichfalls eine krystallinische Fraction. Der künstliche Campher liefert also eine Mischung von Camphen und Hydrocamphen bei der Behandlung mit Natrium, während das Isomere des künstlichen Camphers, das flüssige Monochlorhydrat, ein neues Hydrocamphen und höchstwahrscheinlich auch ein neues Camphen liefert. Die beiden oben erwähnten Hydrocamphene sind isomer, es liegt aber hier keine Stellungsisomerie, sondern eine Stereoisomerie vor. Für das Hydrocamphen giebt nun Verfasser, bezugnehmend auf seine Campherformel, die nachstehende Formel an:

```
                CH3
                 |
                C(1)
      CH2 /      |      \ CH2
      (6)       CH2       (2)
       |         |         |
       |        CH2        |
      CH2 \      |      / CH—CH3
      (5)        CH       (3)
                 (4)
```

Es liegt also in diesem Kohlenwasserstoff ein Dimethylcyklohexan vor, in dem zwei freie Werthigkeiten in Parastellung durch eine Aethylenkette gesättigt sind. Nach Baeyer's Arbeiten liegen die sechs Kohlenstoffatome der Hexamethylenkette in einer Ebene, während von den beiden Radicalen eines über, das andere unter der Ebene liegt, so daſs die transversale Methylenkette ein Substituent des Hexamethylenkernes ist. In Folge der Methylgruppe am Kohlenstoff (3) ist aber eine stereochemische Isomerie möglich, je nachdem dieselbe entweder auf derselben oder der entgegengesetzten Seite liegt, wie die transversale Kette. Die letzte Form bezeichnet Verfasser als cis-trans-, die erstere als *cis-Hydrocamphen*. Das *cis-trans-Hydrocamphen* ist am längsten bekannt und entsteht in gröſserer Menge, das cis-Hydrocamphen ist das vom Verfasser beschriebene Product. Diese Stereoisomerie läſst sich aber nicht bloſs aus der vom Verfasser aufgestellten Formel ableiten, sondern aus jeder Formel, bei der eine doppelte Kette vorhanden, von der eine Kette nicht in der Ebene der anderen liegt und die in der Hauptkette ein asymmetrisches Element enthält. Die Formel von Collie läſst eine solche Erklärung der Stereoisomerie zu, nicht aber die von Bredt aufgestellte Formel, weder die alte noch die neuerdings von ihm aufgestellte. Nach der Formel des

Verfassers würde auch die Möglichkeit zweier isomerer Hydrocamphene vorliegen, wenn die (CH_3)-Gruppe statt in (3) in (2) enthalten wäre. Die Stereoisomerie, die für Hydrocamphen existirt, läfst sich auch, wenigstens theoretisch, auf das Camphen, den Campher und das Terpenchlorhydrat übertragen. Bei dem Terpentinöl ist eine stereochemische Isomerie ausgeschlossen, während die Camphersäure in vier verschiedenen stereoisomeren Formen, die offenbar leicht in einander überführbar sein werden, existiren könnte. *Tr.*

J. Bertram und H. Walbaum. Ueber das Vorkommen von Camphen in ätherischen Oelen [1]). — Der von Golubeff [2]) aus dem flüchtigen Oel von Pinus sibirica abgeschiedene Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 159° und Schmelzp. 30° ist nach Verfassern Camphen. Verfasser haben gezeigt, dafs das Camphen durch Hydratation mit Essigsäure und Schwefelsäure in Isoborneol übergeführt wird. Mit Hülfe dieser Reaction ist es ihnen gelungen, die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffes in verschiedenen Oelen zu constatiren und zwar im Citronellöl, Ingweröl und im Kessoöl. In den höher siedenden Antheilen des Citronellöls findet sich Dipenten, in denjenigen des Ingweröls wurde Phellandren gefunden. Kessoöl enthält neben Camphen Pinen. Im Campheröl ist Camphen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. *Min.*

J. E. Marsh und J. A. Gardner. Untersuchungen über die Terpene, Phosphorabkömmlinge des Camphens [3]). — Verreibt man 5 Thle. Camphen mit 8 Thln. Phosphorpentachlorid, so bildet sich ein dünner Brei, der nach einiger Zeit erhärtet. Bringt man diese Masse mit Eiswasser zusammen, so entsteht eine klare, ölige Flüssigkeit, die man mit Sodalösung extrahirt. Der Sodaauszug enthält die Natriumsalze der zwei *Camphenphosphonsäuren*; auf Zusatz von Salzsäure werden die freien Säuren theils krystallinisch, theils syrupös abgeschieden. Mit Hülfe von Aether lassen sich diese beiden Säuren trennen. Aether löst nur die eine, während die andere Säure als weifse Krystallmasse hinterbleibt. Die in Aether unlösliche bezeichnen Verfasser als (α)-Säure, die andere als (β)-Säure. In Chloroform ist die β-Säure unlöslich, während die α-Säure leicht gelöst wird. *α-Camphenphosphonsäure*, $2C_{10}H_{15}PO_3H_2 + H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln. Trocknet man sie bei 100°, so verliert sie

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 15—19. — [2]) JB. f. 1888, S. 2392. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 35—43.

2 Mol. H_2O und bildet eine Anhydrosäure, $[C_{10}H_{15}PO(OH)]_2O$, vom Schmelzp. 184°. *β-Camphenphosphonsäure*, $C_{10}H_{15}PO_3H_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, farblosen Krystallen vom Schmelzp. 167° unter Zersetzung. Das *Natriumsalz der α-Säure*, $C_{10}H_{15}PO_3HNa + 4H_2O$, verliert bei 100° Wasser und geht in das Natriumsalz der Anhydrosäure, $(C_{10}H_{15}PO_2Na)_2O$, über. Das *Natriumsalz der β-Säure*, $C_{10}H_{15}PO_3NaH + 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen Tafeln. Das *Ammoniumsalz der α-Säure*, $C_{10}H_{15}PO_3H.NH_4$, läfst sich aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether ausfällen; das entsprechende Salz der β-Säure, $C_{10}H_{15}PO_3H.NH_4$, erhält man am besten, wenn man Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure leitet. *Baryumsalz der α-Säure*, $(C_{10}H_{15}PO_2)_2BaO + 5H_2O$, *Zinksalz der α-Säure*, $(C_{10}H_{15}PO_2)_2ZnO$. Die Camphenphosphonsäuren zeigen in ihrem Drehungsvermögen Unterschiede je nach den verschiedenen Eigenschaften der Camphene, aus denen sie erhalten sind. Sowohl vom rechts- als auch vom linksdrehenden Camphen sind die Säuren dargestellt worden. Während nun die isomeren Säuren, die aus rechtsdrehendem Camphen bereitet sind, inactiv sind, zeigen die aus linksdrehendem Camphen bereiteten Säuren auch Linksdrehungsvermögen, α-Säure $[\alpha]_D = -119°$; β-Säure $-71°$ in alkoholischer Lösung. Erhitzt man das Natriumsalz der β-Säure auf 160°, so zerfällt es in Camphen und Natriummetaphosphat, während das Natriumsalz der α-Säure nur schwierig zerfällt. Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr werden beide Salze in Camphen und NaH_2PO_4 zerlegt. Durch Halogen wird das β-Salz gleichfalls leichter angegriffen als das α-Salz. *Tr.*

J. E. Marsh und J. A. Gardner. Halogenhaltige Camphenderivate[1]). — Man kann diese Derivate erhalten durch die Einwirkung von Halogenen auf Camphenphosphonsäure, durch die Hydrolyse von substituirten Camphenphosphonsäuren, durch directe Substitution und durch Abspalten von Halogenwasserstoff aus Additionsproducten. Die letzte Methode giebt ein Mittel, substituirte Camphene aus Campher zu erhalten. Erhitzt man das Dichlorid, welches durch Einwirkung von PCl_5 auf Campher erhalten wird, mit Anilin oder besser mit Chinolin, so bildet sich das *Chlorcamphen*, $C_{10}H_{15}Cl$, welches sehr beständig und schwach linksdrehend ist. Siedep. 198 bis 200°. Die Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}Cl_2$ destillirt fast unverändert, aber ihr Drehungs-

---

[1]) Chem. News 69, 200.

vermögen kann durch wiederholte Destillation von —9° auf —35° erhöht werden. *Bromcamphen* kann aus Campher durch Mischung von PCl_3 mit Brom und allmählichen Zusatz von Campher erhalten werden. Zuerst bildet sich eine rothe, feste Masse, wahrscheinlich eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}OBr_2$, die aber nach kurzer Zeit verschwindet und in eine klare Flüssigkeit übergeht. Aus derselben wurde eine neue, in langen, farblosen Säulen krystallisirende Substanz der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ isolirt; dieselbe ist dem Dipententetrabromid ähnlich und schmilzt bei 171°. Chlor wirkt auf Camphen in Gegenwart von Alkohol sehr heftig ein und bildet mehrere flüssige, chlorhaltige Producte, die sich schwer trennen lassen. Ein bei 220° siedendes Product hat die Zusammensetzung eines Chlorcamphens, unterscheidet sich aber von dem aus Campher erhaltenen Chlorcamphen durch seinen um 20° höheren Siedepunkt. *Min.*

Guerbet. Ueber das Campholen[1]. — Verfasser schlägt eine andere Methode zur Campholenbereitung vor. Er erhitzt zu diesem Zwecke 100 g Campholsäure mit 130 g Phosphorpentachlorid, destillirt nach vollendeter Umsetzung das gebildete Phosphoroxychlorid ab, giebt dann 1 g Phosphorsäureanhydrid hinzu und erhitzt am Rückflufskühler, bis die Salzsäure- und Kohlenoxydentwickelung nachgelassen hat. Man destillirt nunmehr ab, wäscht das Destillat mit Alkali, dann mit Wasser, trocknet es und rectificirt mit dem Apparat von Le Bel-Henninger. Das *Campholen* ist eine farblose Flüssigkeit von terpentinartigem Geruch, siedet bei 134° unter 758 mm Druck. Die Dichte bei 0° beträgt 0,8115; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Sauerstoff wird rasch von dem Campholen absorbirt, indem harzige Producte entstehen. Erhitzt man einen Tropfen Campholen mit ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure bis zur Braunfärbung und giebt dann einige Cubikcentimeter Alkohol hinzu, so erhält man eine intensiv grüne Färbung. Brom wird in der Kälte von Campholen, das mit Chloroform verdünnt ist, aufgenommen, doch ist die entstandene Bromverbindung unbeständig. Leitet man Jodwasserstoff in Campholen, so erhält man Krystalle von der Verbindung $C_9H_{16}HJ$, die das *Campholenjodhydrat* darstellt und bei 52° schmilzt. Um aus diesem wenig beständigen Jodhydrat das Campholen zu regeneriren, erhitzt man dasselbe einige Minuten mit alkoholischem Kali. Wird Campholen im geschlossenen Rohre 12 Stunden mit einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure auf

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 394—403; Compt. rend. **118**, 286—288.

280° erhitzt, so bildet sich der *Kohlenwasserstoff* C_9H_{18}, der bei 132 bis 134° siedet, bei 0° die Dichte 0,783 besitzt und mit einer Salpeter-Schwefelsäuremischung Trinitropseudocumol giebt. Da mit Brom bei Gegenwart von Bromaluminium der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} das von Jacobsen bereits dargestellte Tribrompseudocumol liefert und auch die sonstigen erwähnten Eigenschaften damit übereinstimmen, so folgert Verfasser, dafs der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} ein *Hexahydropseudocumol* und das Campholen ein *Tetrahydropseudocumol* ist. Wird Campholen mit Schwefelsäure behandelt, so entsteht der obige Kohlenwasserstoff C_9H_{18}, sowie ein Körper, den Verfasser *Dicampholen* bezeichnet. Derselbe entspricht der Formel $C_{18}H_{32}$, siedet bei 165 bis 168° unter 30 mm Druck und besitzt bei 0° die Dichte 0,8993. *Tr.*

R. Zaloziecki. Ueber terpenartige Kohlenwasserstoffe im Erdöl[1]. — Verfasser unterwarf eine Ligroin-Abfalllauge aus Jaslo (Galizien) einer Destillation mit Wasserdampf und nach der Extraction des Rückstandes mit Aether einer nochmaligen Destillation mit überhitztem Dampf. Näher untersucht wurden die unverseifbaren Körper, Zersetzungsproducte vorhandener Schwefelsäurederivate, d. h. die mit dem mit Aether extrahirten, aber nicht verseifbaren Theile vereinigten beiden Wasserdampfdestillate. Verfasser griff die Fractionen heraus, die die Siedegrenzen der bekannten Terpene umschlossen, und gewann durch Behandlung der Fractionen vom Siedep. 160 bis 165° und 175 bis 180° mit concentrirter Schwefelsäure drei Oele, von denen das eine von Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, während das zweite aus der Schwefelsäurelösung durch Wasser ausgeschieden, und das dritte aus den mittelst Baryumcarbonat bereiteten Baryumsalzen löslicher Sulfosäuren durch Zersetzung mit Salzsäure im Einschmelzrohr abgeschieden wurde. Das Oel III der Fraction 160 bis 165° bildet ein leicht bewegliches, wasserhelles Oel von cumolartigem Geruch, das 89,36 Proc. C und 10,43 Proc. H enthält, bei 150 bis 160° siedet und beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure ein mit *Trinitro-p-äthyltoluol* identisches Product liefert. Das Oel III der Fraction 175 bis 180° bildet ein wasserhelles Oel der Zusammensetzung C = 90,21 und H = 10,32 Proc., das beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure anscheinend ein *Trinitrocymol* unbekannter Constitution vom Schmelzp. 126° (uncorr.) liefert. — Das gegen Schwefelsäure beständige Oel I beider Fractionen polymerisirt sich bei weiterer Fractionirung

[1] Ber. 27, 2081—2087; Dingl. pol. J. 293, 114—119.

etwa zur Hälfte, indem der Siedepunkt der bis 160° siedenden Fraction auf 250 bis 260° und der bei 180° siedenden Fraction auf 275 bis 280° steigt. Die Zusammensetzung der polymerisirten Kohlenwasserstoffe nähert sich der der Terpene und zwar den Werthen $C_{18}H_{28}$ bezw. $C_{20}H_{32}$, doch können auch Glieder der Reihen C_nH_{2n-2} diesen Polymeren beigemischt sein, oder diese überhaupt den ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen der Fettkörper oder den theilweise hydrirten Benzolen, Naphtylenen oder Terpenen, eventuell ihren Isomeren angehören. — Die in Schwefelsäure löslichen und daraus durch Erwärmen mit Wasser abscheidbaren Oele waren stark sauerstoffhaltig und auch theilweise polymerisirt. Mit Natrium wurden diese nicht weiter untersuchten Oele in gallertartige Verbindungen übergeführt. — Zwei andere Fractionen von den Siedep. 130 bis 140° bezw. 210 bis 220° verhielten sich gegen Schwefelsäure genau wie die Fractionen von den Siedep. 160 bis 165° bezw. 175 bis 180°. So ergab der neutrale Theil der Fraction 130 bis 140° einen normal siedenden und einen polymerisirten Antheil vom Siedep. 245 bis 250°, während das neutrale Product der Fraction 210 bis 220° bei 120 mm Druck ein Destillat vom Siedep. 330 bis 360° lieferte. — Durch Addition von Brom erhielt Verfasser aus der Fraction 160 bis 165° Krystalle vom Schmelzp. 186° (uncorr.) mit 71,56 Proc. Brom, aus Fraction 175 bis 180° Krystalle vom Schmelzp. 205° mit 69,02 Proc. Brom, die als *Tetrabromdihydrocumol* und als *Tetrabromdihydrocymol* resp. als diesen isomere Körper der Zusammensetzung $C_9H_{14}Br_4$ und $C_{10}H_{16}Br_4$ anzusehen sind. *Rh.*

Aetherische Oele. Kautschuk.

Oliviero. Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Baldrianöls [1]). — Hierüber ist im vorigen Jahre bereits berichtet worden [2]).

A. Reychler. Untersuchung des Canangaöls [3]). — Das vom Verfasser untersuchte *Canangaöl* (Oleum Canangae, Java) besafs bei 21° das spec. Gew. 0,9058, zeigte den Brechungsindex $n = 1,49655$ und ist linksdrehend $[\alpha]_D = -28,5°$. Es ähnelt dem Ylang-Ylangöl, enthält aber eine viel gröfsere Menge Sesquiterpen, als dieses. Bei der Verseifung des Oeles mit alkoholischem Kali konnte Verfasser

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 150—152. — [2]) JB. f. 1893, S. 1560. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1045—1051.

neben einer Harzsäure Benzoësäure und wahrscheinlich Essigsäure nachweisen, doch machen diese Säuren nur einen geringen Bestandtheil aus. Der Antheil, der nach der Verseifung mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen liefs, ist ein Oel, das fractionirt destillirt wurde und hierbei Fractionen gab, in denen Verfasser neben dem Körper $C_{10}H_{18}O$ und einem Sesquiterpen noch andere organische Stoffe, die jedoch vorläufig nicht näher bekannt sind, vermuthet. *Tr.*

R. S. Ladell. Ueber das ätherische Oel der Citrone[1]). — Es wurde aus Citronenöl nach Entfernung der Terpene ein einheitliches Oel durch fractionirte Destillation dargestellt, welches die Dichte 0,962, den Siedep. 206°, $[\alpha]_D = + 6{,}42^0$ und eine der Formel $C_{10}H_{18}O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt. *Min.*

F. Meifsner. Das Oel von Erigeron Canadense[2]). — Dasselbe besteht hauptsächlich aus einem rechtsdrehenden Limonen, zumal die von 170 bis 176° siedenden Antheile. Das Schwanken des Siedepunktes erklärt sich durch die Gegenwart geringer Mengen von anderen Stoffen. Pinen scheint zu fehlen, dagegen ein bisher noch nicht isolirter, aldehydartiger Körper neben Limonen vorzukommen. *Min.*

W. Percy Wilkinson. Vorläufige Uebersicht der Eucalyptusöle von Victoria[3]). — Der Verfasser hat von 87 Proben Eucalyptusöl, die von verschiedenen Eucalyptusarten herstammten, die physikalischen Constanten bestimmt, ferner dieselben auf die Reaction gegen Phellandren geprüft. D_{15^0} liegt zwischen 0,853 und 0,932. Weitaus die meisten Oele haben D_{15^0} 0,91 bis 0,93. Die leichtesten Oele haben die stärkste Linksdrehung, Oele von $D_{15^0} = 0{,}907$ drehen nicht, solche von höherer Dichte drehen meist rechts; Brechungsindex und spec. Brechungsvermögen nehmen mit steigender Dichte ab. Die Oele, die die Phellandrenreaction geben, haben geringe Dichte und sind linksdrehend. Aus diesen Beobachtungen schliefst Verfasser, dafs die verschiedenen Eucalyptusöle Mischungen von Cineol und Terpenen in wechselnden Verhältnissen sind. Durch fractionirte Destillation ist eine Zerlegung in einfache Körper nicht zu erreichen. Aus der Dichte und dem spec. Brechungsvermögen läfst sich die Zusammensetzung der Oele annähernd bestimmen, wie die Untersuchung künstlicher Gemische zeigte. Da ferner die Zähigkeit von Cineol etwa doppelt so grofs ist, wie die des Terpens, so kann auch diese Eigenschaft als physikalisches

---

[1]) Chem. News 69, 20—21. — [2]) Amer. J. Pharm. 65, 420; Apoth.-Zeitg. 9, 564. — [3]) Roy. Soc. of Victoria 1893; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 471.

Unterscheidungsmittel herangezogen werden. In der That zeigten die natürlichen Oele, die nach Dichte und Drehung aus fast reinem Terpen (Phellandren) resp. Cineol bestanden, nahezu die diesen Substanzen zukommende Zähigkeit. *Bru.*

Goffredo Vignolo. Das ätherische Oel des indischen Hanfes[1]. — Dasselbe besteht aus einem Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, das bei 256° siedet. Begleitet wird das Sesquiterpen von einem Stearopten, das noch näher untersucht werden soll. Die von Personne als *Cannaben* bezeichnete Substanz ist zu streichen, weil sie sicher eine Mischung ist. *Min.*

Alfred C. Chapman. Aetherisches Oel des Hopfens[2]. — Verfasser hat gröfsere Mengen des ätherischen Oeles untersucht. Durch fractionirte Destillation wurden bei 60 mm Druck vier Fractionen von Siedep. 86 bis 91°, 145 bis 150°, 163 bis 168° und 168 bis 173° getrennt. Die Hauptmenge bestand aus der vierten, die nächst gröfsere Menge aus der ersten Fraction. Fractionen 2 und 3 kamen nur in kleiner Menge vor. Fraction 1 war eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und hatte nach Reinigung durch Destillation über Natrium den Siedep. 86 bis 89° bei 50 mm und Siedep. 166 bis 171° bei 760 mm Druck. Durch Polymerisation oder Oxydation stieg der Siedepunkt allmählich auf 230°; spec. Gewicht bei 20° 0,799, optisch inactiv. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{17}$, resp. einem Gemenge von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$. Chlorwasserstoff wird leicht absorbirt, wobei ein Oel entsteht, das wahrscheinlich ein Gemenge von zwei Chlorhydraten ist. Ein Nitrosochlorid, ein Nitrosat oder ein Nitrosit konnten aus dieser Fraction nicht bereitet werden. Der Bestandtheil der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ ist wahrscheinlich *Tetrahydrocumol*, Siedep. 167°, und der Bestandtheil der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ eines der von Semmler beschriebenen, olefinen Terpene. Fraction 2 wurde in zu kleinen Mengen für eine genaue Untersuchung erhalten; es ist ein farbloses Oel von dem Geruch des Geraniumöles. Bei — 10° wird es noch nicht fest, spec. Gew. 0,885 bei 15°; die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{18}O$. Es vereinigt sich leicht mit Brom und zeigt in manchen Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Geraniol. Fraction 3 ist ein Gemisch von Fraction 2 und 4. Fraction 4 besteht aus einem Sesquiterpen der Formel $C_{15}H_{24}$, hat Siedep. 263 bis 266° bei 760 mm, spec. Gew. 0,9001 bei 15° und die Molekularrefraction 66,2, während einem Sesquiterpen mit zwei Doppelbindungen die

---

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 404—407. — [2] Chem. News **70**, **302**.

Zahl 65,7 zukommt. Der Körper ist optisch inactiv; er addirt 4 At. Brom und bildet ein öliges Product. Das Dichlorhydrat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Nitrosylchlorid bildet der Körper ein weifses, krystallinisches Nitrosochlorid vom Schmelzp. 164 bis 165°, welches mit Piperidin leicht ein krystallinisches, bei 153° schmelzendes Nitrolpiperid bildet. — Das Sesquiterpen ist nicht identisch mit Cubeben, Caryophyllen, Cloven oder Cedren, dem einzigen gut bekannten Sesquiterpen. Der Verfasser schlägt für das Sesquiterpen, welches den Hauptbestandtheil der Hopfenöle bildet, den Namen *Humulen* vor. *Min.*

Schimmel. Lavendelöl[1]). — *Lavendelöl* zeigt nach vielen Versuchen das spec. Gewicht bei 15° 0,883 bis 0,890, optische Drehung = — 5 bis — 8° (im 100 mm-Rohr), Estergehalt von 30 bis 40 Proc. und Löslichkeit in 70 Proc. Alkohol von 1 : 3. *Petitgrainsöl* zeigt spec. Gewicht bei 15° 0,890 bis 0,900, Estergehalt von 50 bis 86,7 Proc. *Pfefferminzöl* verschiedener Herkunft spec. Gew. 0,903 bis 0,925, optische Drehung von — 9° 45′ bis — 34° 45′. *Min.*

Ph. Barbier und L. Bouveault. Ueber das Pelargoniumöl von Réunion[2]). — Das Pelargoniumöl scheint bisher nicht sehr eingehend untersucht worden zu sein. Die Arbeiten von Jacobsen und Semmler scheinen sich hauptsächlich auf das Oel Andropogon Schoenanthus zu beziehen, das im Handel mit dem Namen Indisches Geraniumöl bezeichnet wird. Bertram und Gildemeister halten sogar die drei isomeren Alkohole, das Lemonol (Geraniol) aus dem Andropogonöl, ferner den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ aus dem Pelargoniumöl und das Rhodinol aus dem Rosenöl für identisch. Verfasser glauben nun, dafs, wenigstens was das Pelargoniumöl anbetrifft, Bertram und Gildemeister im Unrecht sind. Sie haben das Pelargoniumöl mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung enthält dann die Säuren, die als Aether im Oel enthalten sind. Der ölige Rückstand wurde dann fractionirt destillirt und lieferte verschiedene Fractionen, von denen vorläufig hauptsächlich die Fractionen 80 bis 100° und 115 bis 116° geprüft wurden. Beide Fractionen entsprechen der Formel $C_{10}H_{18}O$; die Fraction vom Siedep. 115 bis 116° besitzt das spec. Gew. 0,8866 bei 0° und zeigt bei einer Flüssigkeitsschicht von 200 mm eine Ablenkung — 12° 28′. Verfasser bezeichnen diesen Antheil des Oeles als *Pelargoniumrhodinol* wegen seines sehr starken Rosen-

[1]) Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 139—140. — [2]) Compt. rend. 119, 281—284.

geruches. Mit Essigsäureanhydrid giebt dieses Rhodinol ein flüssiges Acetat vom Siedep. 120° bei 10 mm. Der zwischen 80 und 100° übergehende Antheil des verseiften Pelargoniumöles hatte grofse Aehnlichkeit mit dem *Licareol*. Wird dieser Antheil mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 60 bis 80° im Vacuum und ein bei 120° siedender Essigester, während die Hälfte des Productes nicht vom Essigsäureanhydrid angegriffen wird. Dieser nicht veränderte Antheil enthält ein Keton, das ein Oxim liefert, welches bei 135 bis 140° bei 10 mm Druck siedet. Aus dem Oxim wurde dann das Keton mittelst 25 proc. Schwefelsäure regenerirt; es siedet dann nach der Reinigung bei 94° unter 10 mm Druck und besteht aus einer Mischung zweier Ketone, von denen das eine der Formel $C_{10}H_{18}O$, das ungesättigte der Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht. Bei der Oxydation dieses Ketongemisches entsteht Dimethylketon und β-Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$. Der oben erwähnte Alkohol, welcher das Keton begleitet und in das Acetat verwandelt wurde, läfst sich auch vom Keton mittelst des Oxims befreien. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 89° bei 10 mm Druck siedet und bei 0° das spec. Gew. 0,8820 besitzt. Der aus dem Acetat regenerirte Alkohol zeigt dieselbe Zusammensetzung, besitzt aber den Siedep. 117° bei 10 mm. Letzterer ist identisch mit dem *Licarhodol*, ersterer mit dem Licareol. Die Säuren, welche bei der Verseifung des Pelargoniumöles in der alkalischen Lösung blieben, erwiesen sich als ein Gemisch von Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure und einer kleinen Menge einer bei 250° siedenden Säure ($C_9H_{15}COOH$)(?). Aufserdem wurde aus dem Oel noch eine stark blau gefärbte Flüssigkeit (Siedep. 165 bis 170° bei 10 mm) von der Formel $(C_{10}H_{17})_2O$, sowie eine krystallinische Substanz (Schmelzp. 63°) isolirt, die dem Stearopten des Rosenöls zu entsprechen scheint. Es sind also im Pelargoniumöl mindestens sechs Substanzen enthalten, von denen das Pelargoniumrhodinol vorherrscht. *Tr.*

Fred. B. Power und Cl. Kleber. Ueber die Bestandtheile des amerikanischen Pfefferminzöles[1]). — Die Verfasser bereiteten sich unverfälschtes Pfefferminzöl durch Destillation von Pfefferminzkraut aus Wayne County im Staate New York. Das Kraut war der erste Schnitt neuer Pflanzen und frei von fremden Kräutern. In frischem Zustande gab es 0,34 Proc., im getrockneten 0,67 Proc. Oel, das einen weit reineren Geruch besafs, als die

[1]) Arch. Pharm. 232, 639—659.

amerikanischen Handelssorten. Durch fractionirte Destillation wurde eine kleine Menge zwischen 30 und 100° siedender Flüssigkeit erhalten, die aus *Aethylaldehyd* und *Isoamylaldehyd* (Siedep. 92°) bestand. Aus einem im Fabrikbetriebe gewonnenen Vorlauf konnten beide Aldehyde rein abgeschieden werden. Frisches Pfefferminzöl enthält etwa 0,044 Proc. Aethyl- und 0,048 Proc. Isoamylaldehyd, daneben auch kleine Mengen von *Essigsäure* und *Isovaleriansäure*. Der unbedeutende Gehalt an Aldehyden beeinflufst den Geruch des Pfefferminzöles wesentlich. Aus der folgenden, bei 100 bis 155° übergegangenen, sehr geringen Fraction liefs sich nur *Pinen* als bestimmter Bestandtheil isoliren. Die ziemlich starke, zwischen 155 und 170° destillirende Fraction gab mit Amylnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung eine starke krystallinische Ausscheidung [1]), welche mit Piperidin das gut krystallisirende, bei 118° schmelzende Piperidylnitrolamin des Pinens lieferte. Da das Drehungsvermögen des bei weiterer Fractionirung zwischen 155 und 157° siedenden Antheils sich immer mehr verminderte, so scheint *inactives Pinen* vorzuliegen. Menthen konnte in einer sorgfältig herausgearbeiteten Fraction 166 bis 168° nicht nachgewiesen werden [2]). Die um 170° siedenden Fractionen waren reich an *Phellandren*. In den Fractionen 174 bis 177° wurden *Cineol*, $C_{10}H_{18}O$, und *Links-Limonen* gefunden; die Anwesenheit von Dipenten blieb zweifelhaft; Menthol war darin nicht vorhanden. Die Vermuthung Wallach's [3]), dafs das gegen 175° siedende Menthen von Brühl [4]) ein Gemisch von Limonen und viel Cineol sei, bestätigt sich. Eine Fraction 205 bis 209° bestand hauptsächlich aus *Menthon*, die Fraction 209 bis 220°, der Menge nach die bedeutendste, vorwiegend aus *Menthol*, Siedep. 215,5° unter 758 mm Druck. Das bei 220° zurückgebliebene Oel war ziemlich dickflüssig und dunkel gefärbt. Bei der Destillation mit Wasserdampf hinterliefs es etwas Harz; das Uebergegangene war eine Mischung von *Mentholestern* mit *Cadinen* [5]); letzteres ist ein dickflüssiges, zwischen 270 und 280° siedendes Oel von cedernholzartigem Geruch und giebt mit Chlorwasserstoff ein bei 118° schmelzendes Hydrochlorid. Nach Ansicht der Verfasser verursacht das Cadinen die von Polenske [6]) beschriebenen Farbenreactionen des Pfefferminzöls. Zur Gewinnung der Säuren aus den Menthylestern wurde eine gröfsere Menge Pfefferminzöl mit alkoholischem Kali verseift und nach dem

---

[1]) Wallach, JB. f. 1888, S. 889. — [2]) Vgl. Andres u. Andreef, JB. f. 1892, S. 2166. — [3]) JB. f. 1889, S. 729. — [4]) JB. f. 1888, S. 880. — [5]) JB. f. 1887, S. 2311. — [6]) JB. f. 1890, S. 2544.

Uebersättigen mit Schwefelsäure ein *Lacton*, $C_{10}H_{16}O_2$, erhalten, welches in grofsen Prismen vom Erstarrungsp. 23° krystallisirt, unter 752 mm Druck bei 251,5° siedet und schwach, an Borneol erinnernd, riecht. Die zugehörige *Hydroxysäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, krystallisirt aus lauwarmem Petroleumäther in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 93°; sie verbindet sich in der Kälte nicht mit Brom und wirkt nicht auf kalte Permanganatlösung. Bezüglich ihrer Constitution vermuthen die Verfasser vorläufig, dafs die Säure sich vom Menthol durch Oxydation eines Methyls zu Carboxyl ableite. Aufser dem Lacton wurden in den Verseifungsproducten noch aufgefunden *Essigsäure* in gröfserer, *Isovaleriansäure* in kleiner und eine neue *ungesättigte Säure* $C_8H_{12}O_2$ in sehr geringer Menge. — *Zur quantitativen Bestimmung des Menthols in Pfefferminzölen* wurde folgendes Verfahren ermittelt: 20 g Pfefferminzöl werden mit 20 ccm alkoholischer Normalnatronlauge eine Stunde lang am Rückflufskühler gekocht und das unverbrauchte Alkali zurücktitrirt; dadurch erfährt man die als *Ester* vorhandene *Mentholmenge*. Dann fällt man das Oel mit Wasser aus, wäscht es und kocht es mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflufskühler. Hierauf wird das Oel mit Wasser, hierauf unter Kühlung mit verdünnter Natronlauge, dann nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. Von dem Filtrat werden 8 bis 10 g mit 50 ccm alkoholischer Normallauge verseift und aus dem Titrirungsresultat der Procentgehalt des ursprünglichen Oeles an *Gesammtmenthol* nach der (nur näherungsweise richtigen) Formel berechnet $p = \frac{15,6 \,.\, a}{s - 0,042 \,.\, a}$, worin s die Gramme acetylirtes Oel bedeutet, welche a ccm Normallauge zur Verseifung brauchten. Dabei ist durch Vernachlässigung der Säuren, welche bei der ersten Verseifung aus dem Oele entfernt wurden, ein geringer Fehler begangen, der den praktischen Werth der Methode nicht beeinträchtigt. Da das *Menthon* leicht zu Menthol reducirbar ist, kann es nach derselben Methode bestimmt werden, indem man in einem Theil des Oeles nach vorheriger Verseifung den Mentholgehalt ermittelt, einen anderen Theil jedoch vorher in kochender alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt. — Zum Schlusse werden die bei der Prüfung von 16 Sorten Pfefferminzöl verschiedener Herkunft erhaltenen Zahlenresultate in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt und daran folgende Schlüsse geknüpft: 1. Das spec. Gew. des Pfefferminzöls bei 15° schwankt zwischen 0,903 und 0,916. 2. Die optische Drehung

steht nicht in unmittelbarer Beziehung zum Mentholgehalt und variirt bei normalen Oelen zwischen — 25° und — 35° für 100 mm Länge. 3. Der Gehalt an verestertem Menthol wächst mit dem Grad der Erschöpfung bei der Destillation; er schwankt zwischen 3,45 und 14,12 Proc. Da die Ester für die aromatisirende Wirkung des Oeles von geringem Werth sind, wird in der Technik nicht bis zur Erschöpfung destillirt und beträgt der Gehalt nicht rectificirter amerikanischer Oele an verestertem Menthol 6 bis 10 Proc. 4. Der Gehalt an freiem Menthol wurde zwischen 24,2 und 72,7 Proc. gefunden. Indessen sind Oele mit weniger als 40 Proc. entmentholisirt. Mitchamöl, sächsisches und besonders japanisches Pfefferminzöl sind reicher an Menthol, als amerikanisches. Durch Rectification steigt der Mentholgehalt. 5. Die fractionirte Destillation kann zur Beurtheilung der Qualität mit benutzt werden. Wichtiger ist die genaue Bestimmung des Mentholgehaltes. Indessen ist auch dieser nicht allein mafsgebend, sondern der Gesammteffect des Oeles auf Geruch und Geschmack; darum stehen das sächsische und Mitchamöl höher im Preis, als das mentholreichere japanische Pfefferminzöl. *O. H.*

J. Bertram und H. Walbaum. Ueber das Resedawurzelöl [1]). — Nach Vollrath [2]) enthält die Gartenreseda (Reseda odorata L.) in ihren Wurzeln eine ölige, rettigartig riechende Substanz. Verfasser haben 1300 kg Resedawurzel destillirt und daraus 310 g eines hellbraunen, nach Rettig riechenden Oeles gewonnen, dessen spec. Gew. bei 15° = 1,067 ist; rechtsdrehend, + 1,30 bei 100 mm Rohrlänge. Siedep. 255° unter Zersetzung, zersetzt sich auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum. Das Oel enthält Schwefel und Stickstoff; beim Erwärmen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht eine neue Verbindung vom Schmelzp. 137°, welche sich aus Alkohol in rhombischen Krystallen ausscheidet. Durch Erhitzen des Oeles mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 200° entsteht *Phenyläthylaminchlorhydrat*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl$, welches aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 217° krystallisirt und identisch mit dem von Fileti und Piccini [3]) beschriebenen Salz ist. Das Platindoppelsalz der Base bildet goldgelbe Blättchen. Aus der Base und Oxalsäureäthylester entsteht Diphenyläthyloxamid vom Schmelzp. 186°. Nach Verfasser besteht Resedawurzelöl in der Hauptmenge aus *Phenyläthylsenföl*. Der aus dem Oele beim Er-

[1]) J. pr. Chem. [2] **50**, 555—561. — [2]) Arch. Pharm. **198**, 156. — [3]) Ber. **12**, 1308 u. 1700; JB. f. 1879, S. 439 f.

wärmen mit alkoholischem Ammoniak entstehende Körper vom Schmelzp. 137° ist *Phenyläthylsulfoharnstoff*, $NH_2.CS.NH.C_2H_4.C_6H_5$. Dieser liefert beim Digeriren mit Silbernitrat und Barytwasser *Phenyläthylharnstoff* vom Schmelzp. 111 bis 112°. Beim Erhitzen mit molekularem Kupfer oder Silber bleibt die Hauptmenge des Oeles unverändert. Verfasser stellten nach der Methode von Neubert[1]) das Phenyläthylsenföl dar und erhielten ein Product, welches im Geruch dem Resedawurzelöl gleicht und mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls einen Sulfoharnstoff vom Schmelzp. 137° liefert. Diese Thatsachen beweisen die Identität des Resedawurzelöles mit Phenyläthylsenföl. Verfasser versuchten den riechenden Bestandtheil des gewöhnlichen Rettigs zu isoliren, erhielten jedoch bei der Destillation mit Wasserdampf nur ein nach Kohlrüben riechendes Oel. Wahrscheinlich tritt bei der Destillation des Rettigs Zersetzung ein. *Min.*

J. Bertram und E. Gildemeister. Zur Kenntnifs des Rosenöls[2]). — Nach Monnet und Barbier[3]) enthält das französische Geraniumöl beträchtliche Mengen von Rhodinol. Verfasser haben festgestellt, dafs die verschiedenen Geraniumöle des Handels kein Rhodinol, sondern nur Geraniol neben geringen Mengen einer minzeartig riechenden Substanz enthalten. Da die Angaben der einzelnen Forscher über die physikalischen Eigenschaften des Rhodinols erheblich differiren, so hielten Verfasser eine nochmalige Untersuchung des Rosenöles für nothwendig. Die flüssigen Antheile des türkischen (bulgarischen) Rosenöles und des deutschen Rosenöles enthalten gleichfalls erhebliche Mengen Geraniol, dessen Identität mit dem Geraniol aus Palmarosaöl, aus afrikanischem Geraniumöl, aus Citronellöl festgestellt wurde. Das von Barbier[4]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalol und darauf folgende Verseifung erhaltene Licarhodol ist nach den Verfassern mit Geraniol identisch. Zur Bestimmung der Menge des im türkischen Rosenöl vorhandenen Geraniols wurde der flüssige Antheil des Oeles mit Essigsäureanhydrid behandelt und in dem Producte quantitativ der eingetretene Acetylrest bestimmt. Es wurde so ein Gehalt von 90,4 Proc. Geraniol gefunden, vorausgesetzt, dafs die anderen Bestandtheile des Oeles nicht auch alkoholischer Natur sind. *Geranylacetat*, $C_{12}H_{20}O_2$, aus reinem Geraniol siedet unter 16 mm Druck bei 127,8 bis

[1]) Ber. **19**, 1822; JB. f. 1886. S. 855. — [2]) J. pr. Chem. [2] **49**, 185—196. — [3]) Compt. rend. **117**, 1092; JB. f. 1893, S. 1524. — [4]) Compt. rend. **116**. 1200; JB. f. 1893, S. 1528 u. 1533.

129,2°. Spec. Gew. = 0,9174 bei 15°, n_D = 1,4628 bei 15°. Durch Einwirkung von concentrirter Ameisensäure auf Geraniol entstehen Terpene (vorwiegend Terpinen). Die honigartig riechende Substanz, die mit dem Geraniol den Rosengeruch hervorbringt, ist im Rosenöle nur in sehr geringer Menge vorhanden. Das Rosenölstearopten, welches Markownikoff und Reformatzky für einen einheitlichen Körper, $C_{16}H_{34}$, ansehen, ist nach Verfassern ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus welchem sie zwei derartige Körper vom Schmelzp. 22° und 40 bis 41° abscheiden konnten. *Min.*

G. Bouchardat. Anwesenheit von Camphen im Spiköl [1]). — Im *Spiköl* ist neben Campher, Linalol, wenig Borneol und Isomeren in sehr geringer Menge ein bei 158° siedender Kohlenwasserstoff enthalten, den Verfasser für *Camphen* hält. Derselbe wurde in geringer Menge durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen, zeigt den obigen Siedepunkt, ist rechtsdrehend und liefert ein festes Chlorhydrat. Das Camphen stammt wahrscheinlich von einem Zerfall von Borneoläthern, der entweder in der lebenden Pflanze oder durch die Destillation der Pflanze mit Wasser hervorgerufen worden ist. *Tr.*

O. Aschan und Ed. Hjelt. Ueber finnländisches Terpentinöl [2]). — Da finnländisches Terpentinöl früher nicht auf seine Bestandtheile hin untersucht worden ist, war es von Interesse, eine solche Untersuchung vorzunehmen. Das Oel wurde zu diesem Zwecke wiederholt fractionirt, und in den einzelnen Fractionen wurden nach den Methoden von Wallach die verschiedenen Terpene durch Hydrochloride und Nitrosoverbindungen charakterisirt bezw. isolirt. Es lagen drei verschiedene Terpentinölsorten vor. 1. Terpentinöl aus Südfinnland, gewonnen durch Destillation von Tannenwurzeln in Theeröfen, Fraction I 155 bis 160°, 7,1 Proc. Fraction II 160 bis 165°, 30,2 Proc. Fraction III 165 bis 170°, 22,6 Proc. Fraction IV 170 bis 175°, 20,1 Proc. Fraction I bestand aus *Pinen*, identificirt durch Hydrochlorid und Nitrosoverbindung. Die übrigen Fractionen wurden von Neuem fractionirt und gaben zwei Hauptfractionen von 170 bis 174° und von 174 bis 178°. Die erste enthielt *Sylvestren*, die letzte *Dipenten*. 2. Terpentinöl aus Nordfinnland, erhalten theils bei der Destillation aus Kieferstämmen, theils als Nebenproduct bei der Pechbereitung aus Holztheer. Fraction 160 bis 165°, sowie 165 bis 170° waren verhältnifsmäfsig unbedeutend; 170 bis 174° betrug 32,2 Proc.,

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 147—150. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 1566.

174 bis 178° 21,5 Proc. Die beiden letzteren enthielten Pinen und Dipenten. 3. Terpentin, bereitet durch Destillation von harzreichem Holz mit Wasserdampf. Die Hauptfraction 155 bis 160° (50 Proc.) enthielt reichlich Pinen. In den höheren Fractionen war auch Sylvestren, aber kein Dipenten enthalten. Hieraus geht hervor, dafs Sylvestren fertig gebildet im Harze der nordischen Nadelhölzer vorkommt, während Dipenten erst durch Ueberhitzen des Pinens entsteht. Bei der Oxydation der verschiedenen Fractionen des nordfinnischen Terpentinöls mit Salpetersäure entstand aus den Pinen enthaltenden Antheilen hauptsächlich Terebinsäure, aus den Dipentenfractionen dagegen Terephtalsäure. *Bru.*

J. H. Long. Beobachtungen über amerikanisches Terpentinöl [1]). — Während französisches Terpentinöl fast immer linksdrehend ist, dreht das amerikanische die Ebene des polarisirten Lichtes fast immer nach rechts. Wie nun Verfasser fand, ist das Oel der in den Vereinigten Staaten nur selten vorkommenden Art von „Pinus glabra" linksdrehend. Proben von sechs Pflanzen lieferten Oel von $D\frac{20}{4}$ 0,862; der Drehungswinkel im 200 mm Rohr schwankt zwischen — 63,100 und 70,333; $[\alpha]_D$ war für das am stärksten drehende Oel — 40,79°. Die am höchsten siedenden Antheile hatten die schwächste Linksdrehung. Wie Berthelot nachgewiesen hat, wird amerikanisches, rechtsdrehendes Terpentinöl durch Erhitzen auf 250° im Rohr in ein linksdrehendes, höher siedendes Product verwandelt. Das beschriebene linksdrehende Terpentinöl des Verfassers zeigte nach längerem Erhitzen im Rohr auf 250° ebenfalls einen höheren Siedepunkt, die Linksdrehung hatte wohl abgenommen, war aber nicht in Rechtsdrehung übergegangen. Das Umwandlungsproduct ist wahrscheinlich identisch mit dem von Berthelot aus linksdrehendem französischen Terpentinöl erhaltenen Isoterebenten. *Bru.*

O. Doebner. Ueber das flüchtige Oel der Vogelbeeren, die Parasorbinsäure und ihre Isomerie mit der Sorbinsäure [2]). — Im Safte der Vogelbeeren, der Früchte von Sorbus aucuparia, entwickelt sich neben der Aepfelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das *Vogelbeeröl*, welches nach A. W. Hofmann [3]) aus einer bei 221° siedenden schwachen Säure von der Formel $C_6H_8O_2$ und dem spec. Gew. 1,068 bei 15° besteht, welche er *Parasorbinsäure* nannte. Diese geht nach Hofmann beim Erwärmen mit Aetzalkalien oder mit concentrirter Schwefelsäure in die isomere

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 844—846. — [2]) Ber. 27, 344—351. — [3]) Ann. Chem. **110**, 129; JB. f. 1859, S. 321 ff.

krystallinische *Sorbinsäure* über, welcher nach Verfasser [1]) in Folge ihrer Spaltung mittels Permanganatlösung in Traubensäure und Acetaldehyd die Formel $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$ zukommt. Die Structur der Parasorbinsäure ist noch nicht erforscht. Nach Münzel ist das flüchtige Vogelbeeröl in den ganz *unreifen*, noch grünen Vogelbeeren nicht vorhanden und entwickelt sich neben Aepfelsäure erst, wenn die Beeren einen Anflug von Gelbfärbung erhalten. Bei fortschreitender Reife verschwindet die Aepfelsäure gänzlich, während das Sorbinöl bestehen bleibt und gleichzeitig der Sorbinzucker — Sorbinose, $C_6H_{12}O_6$, und Sorbit, $C_6H_{14}O_6$ — an Stelle der Aepfelsäure tritt. *Sorbinöl*, Sorbinose und Sorbit sind von beginnender Gelbfärbung der Beeren an stationär. Bei der Oxydation des Sorbinöls mit Permanganat in alkalischer Lösung wurde ausschliefslich Oxalsäure erhalten. Das Sorbinöl besitzt nicht die Kennzeichen einer wirklichen Säure, sondern diejenigen eines Lactons. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung, aber ohne CO_2-Entwickelung und ohne ein normales Salz zu bilden. Die Salzbildung tritt dagegen wie bei allen Lactonen unter CO_2-Entwickelung beim Erhitzen mit Alkalicarbonatlösung ein. Das Sorbinöl siedet bei 221°, bei 30 mm Druck bei 136°. Spec. Gew. 1,0628 bei 21°. Das frisch destillirte farblose Oel färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb. Es besitzt bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, angenehmen Geruch, im Dampfzustand dagegen wirkt es äufserst stechend auf Augen und Geruchsorgan. Ziemlich reichlich löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. $[\alpha]j = + 40{,}8$. Die Verbrennungswärme beträgt 758,4 Cal., die der festen Sorbinsäure 743,4 Cal. Das *Baryumsalz* der Parasorbinsäure, $(C_6H_9O_3)_2Ba$, leitet sich von einer Oxysäure $C_6H_{10}O_3$ ab und ist eine syrupöse, allmählich zu einer hornartigen Substanz eintrocknende Masse. Auch das Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalz sind amorph und in Wasser leicht löslich. Aus den Salzen wird durch Zusatz einer Säure das ursprüngliche Sorbinöl wieder ausgeschieden. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Parasorbinsäure mit Chlorwasserstoff erhält man den Sorbinsäureäthylester vom Siedep. 195°. Das Sorbinöl fixirt nur zwei Bromatome; das *Bibromid*, $C_6H_8O_2Br_2$, ist ein öliger Körper. Die Parasorbinsäure (Sorbinöl) enthält nur eine Doppelbindung und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Diesen Bedingungen entsprechen die beiden Structurformeln

[1]) Ber. 23, 2376; JB. f. 1890, S. 1583 f.

$CH_3.CH_2.CH.CH:CH$ und $CH_3.CH.CH_2.CH:CH$
O——CO   O——CO.

Das Sorbinöl wäre demnach das Lacton einer γ- oder δ-Oxyhydrosorbinsäure. Entscheidend für eine der beiden Formeln wird die Reduction zu γ- oder δ-Caprolacton sein. Der Uebergang des Sorbinöls in die krystallinische Sorbinsäure vollzieht sich am glattesten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Sorbinöls und nachherige Verseifung des entstandenen Sorbinsäureesters. Nach Harnack wirkt 1 g Sorbinöl, einem kleinen Hund in den Magen gebracht, energisch emetisch und verursacht Salivation. Beim Verhüten des Erbrechens zeigt sich leichter Rauschzustand, Unsicherheit in den Hinterextremitäten u. s. w., was aber bald vorübergeht. 1 g Sorbinsäure erwies sich als ganz unwirksam. *Min.*

A. Reychler. Ylang-Ylang-Oel[1]). — Da die bisherigen Arbeiten über dieses Oel von Flückiger und Bornemann Verschiedenheiten aufweisen, so hat Verfasser von Neuem das *Ylang-Ylang-Oel* sowie das *Cananga-Oel* untersucht, indem er zunächst von der Einwirkung chemischer Reagentien Abstand nahm und nur die Destillation unter vermindertem Druck anwandte. Bei der Destillation von der besten Qualität von Oleum anonae odoratissimae hat Verfasser verschiedene Fractionen erhalten, von denen er in den ersten Hauptfractionen Benzoësäure und einen Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$, für den er den Namen *Ylangol* vorschlägt, isolirt hat. Dieser Alkohol siedet bei 103 bis 107° bei 28 mm Druck, hat bei 15° das spec. Gew. 0,886, den Brechungsindex 1,47165 bei 15,5° für Natriumlicht und das molekulare Brechungsvermögen 48,64. Das Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ergab sich zu $[\alpha]_D = -20,7$. Das Ylangol vermag Jod zu binden und giebt bei der Oxydation eine Substanz, die im Geruch an Citral erinnert. Die höheren Fractionen sind nicht genauer analysirt, doch scheint in diesen ein Sesquiterpen enthalten zu sein. *Tr.*

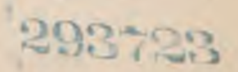
A. Reychler. Ylang-Ylang-Oel[2]). — Im Anschluſs an seine frühere Arbeit[3]) hat Verfasser die letzten Fractionen eingehender untersucht. Er isolirte ein *Sesquiterpen*, welches ein Chlorhydrat, $C_{15}H_{24}.2HCl$, vom Schmelzp. 117° bildet. Auſser diesem Sesquiterpen enthält das Ylang-Ylang-Oel Benzoësäure und Essigsäure, letztere wahrscheinlich als Ester, ferner Ylangol (30proc.) und ca.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 407—412. — [2]) Daselbst, S. 576—583. — [3]) Vgl. das vorstehende Referat.

20proc. flüchtige und harzartige Bestandtheile, vermuthlich Polyterpene. Mit der Untersuchung des Cananga-Oeles (Java) ist Verfasser beschäftigt und wird über dessen Untersuchung später berichten. *Tr.*

Dr. Carl Otto Weber. Ueber die Vulcanisirung des Kautschuks[1]). — Ueber die chemische Natur des Kautschuks weifs man bislang sehr wenig. Näher untersucht sind nur die Producte der trockenen Destillation und ausnahmslos als Terpene resp. Polyterpene erkannt. Die Hauptmenge dieses Kohlenwasserstoffgemenges geht zwischen 168 bis 176° über und besteht aus *Diisopren* und *Dipenten*. Wie Bouchardat beobachtete, wird das Diisopren durch Erhitzen im Rohr auf 300° oder durch Behandeln mit rauchender Salzsäure wieder in Kautschuk zurückverwandelt. Tilden erhielt das *Isopren* dadurch, dafs er Terpentindämpfe durch schwach rothglühende Röhren leitete, und fand, dafs dieser Körper beim längeren Stehen sich spontan zu Kautschuk polymerisirt. Das Isopren hat die Zusammensetzung C_5H_8; über seine Constitution weifs man nur so viel, dafs es zwei Aethylenbindungen enthält. Das Molekulargewicht des durch Polymerisation entstehenden Kautschuks ist bislang nicht bekannt, jedoch entschieden gröfser, als das der Minimalformel $C_{10}H_{16}$. — Was die chemische Bearbeitung des Kautschuks anbelangt, so beschränkt sich dieselbe gegenwärtig ausschliefslich auf das Vulcanisiren, das in der Behandlung des Kautschuks mit Schwefel bei einer über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegenden Temperatur oder mit Schwefelchlorür in der Kälte besteht. Verbindungen des Schwefelchlorürs mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind von Guthrie[2]) untersucht worden. Durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Aethylen und Amylen entstehen Chlorosulfide der Formel $Cl.CH_2.CH_2.S.S.CH_2.CH_2.Cl$ und $Cl.C(CH_3)_2.CH(CH_3).S\text{–}S.CH(CH_3).C(CH_3)_2Cl$. Beide Körper sind also Additionsproducte, in denen ein Doppelatom Schwefel zwei Kohlenwasserstoffmoleküle verkettet. Während Schwefel aufserordentlich fest gebunden ist, läfst sich Chlor leicht durch Wasserstoff oder Hydroxyl ersetzen, ohne dafs der allgemeine Charakter der Körper geändert wird. Die sogenannten Kautschuksurrogate, d. h. die Producte der Einwirkung von Schwefelchlorür auf die Triglyceride der ungesättigten Fettsäuren sind offenbar ähnlicher Natur. Um nun die Reaction zwischen Schwefelchlorür und Kautschuk näher

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 112 u. 142—147; Chem. Soc. Ind. J. 13, 11—17. — [2]) Ann. Chem. 113, 270.



zu studiren, wurden unter Ausschlufs von Wasser 50 g gereinigter Paragummi in 1000 ccm Benzol gelöst, filtrirt und zu dem klaren Filtrat eine Lösung von 60 g reinem Schwefelchlorür in 200 ccm absolut wasserfreiem Benzol gegeben. Diese Mischung wurde 20 Minuten stehen gelassen. Ohne eine Spur von Gasentwickelung ging die Flüssigkeit in eine gelatinöse Masse über, die durch Abpressen unter Benzol von dem überschüssigen Chlorschwefel, durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff vom Benzol und durch absoluten Alkohol von Schwefelkohlenstoff befreit wurde. Die so erhaltene gelblich weifse, spröde Masse ist unlöslich in allen Lösungsmitteln. Beim anhaltenden Erhitzen auf 140° tritt jedoch mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Mesitylen, Cumol, Cymol, wahrscheinlich unter Zersetzung, Lösung ein. Die Analyse dieses Körpers ergab Zahlen, die für die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ stimmten. Es sind also Schwefel und Chlor ebenso wie im Aethylen- und Amylenchlorosulfid im molekularen Verhältnifs vorhanden. Das Chlor ist nur lose gebunden, da dasselbe schon beim mäfsigen Erhitzen in Form von Chlorwasserstoff entweicht. Ebenso wirkt längeres Kochen mit Kaliumalkoholat Salzsäure abspaltend und nicht substituirend. Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe und auf Kautschuk ist also analog. Da nun durch ein Doppelatom Schwefel 2 Mol. ungesättigter Kohlenwasserstoff verkettet werden, so mufs das Molekulargewicht des Kautschuks mindestens der Formel $C_{20}H_{32}S_4Cl_2$ entsprechen. Eine directe Atomgewichtsbestimmung ist der Unlöslichkeit der Substanz wegen nicht auszuführen. — Auf Grund seiner experimentellen Untersuchungen kommt Verfasser weiter zu dem Schlusse, dafs zehn *Polyprensulfochloride* existiren, in denen je 2 Moleküle Polypren durch 1 bis 10 Doppelatome Schwefel verkettet sind. Die Endglieder dieser Reihe von Polyprensulfochloriden entsprechen demnach den Formeln $(C_{50}H_{80})_2S_2Cl_2$ und $(C_{50}H_{80})_2(S_2Cl_2)_{10}$. — Ob das *Polypren* wirklich die Formel $C_{50}H_{80}$, die auf chemischem Wege als Minimalformel ermittelt wurde, oder eine höhere besitzt, läfst sich aus Gefrier- resp. Siedepunktsveränderungen der Lösungen nicht ermitteln, da dieselben colloidaler Natur sind. Das Wesentliche beim Vulcanisiren des Kautschuks vermittelst Chlorschwefel ist das zwei Polyprenmoleküle ein- oder mehrfach verkettende Doppelatom Schwefel. Chlor ist für den Vulcanisationszustand unwesentlich, abgesehen davon, dafs es zum Zustandekommen der Reaction beiträgt. Dasselbe kann als Salzsäure abgespalten werden, ohne dafs die wesentlichen Eigenschaften des Productes verändert werden. Eine

homogene Vulcanisation des Kautschuks mit Chlorschwefel ist in gegenwärtig ausgeübter Form ausgeschlossen. Ein Verfahren zur homogenen Vulcanisirung des Kautschuks mittelst einer auf der Wirkung des Chlorschwefels basirenden Reaction wäre von unberechenbarem technischen Werthe. *Bru.*

T. Christy. Kautschuk [1]). — Der Verfasser zeigt die verschiedenen Phasen der Kautschukgewinnung und macht auf die guten Eigenschaften einer besonderen Sorte, „Almadina" genannt, aufmerksam. Dieser Kautschuk hält sich im Gegensatz zu anderen Sorten gut gegen die Einflüsse des Regens und der Sonne. Ferner vermag Almadina ohne Nachtheil 20 Proc. Wasser aufzunehmen. *Bru.*

R. Hutchison in Cowlairs, Schottland. Behandlung von Guttapercha oder Gummi mit Wollcholesterin. D. R.-P. Nr. 74 928 [2]). — Wollcholesterin (Lanichol) setzt man der Guttapercha oder dem Gummi direct zu. Oder man vermischt die Materialien mit Wollfett und Wasser, kocht das Gemenge erst für sich und dann mit Aetzalkalien. — Nach einem Zusatzpatente Nr. 77 856 [3]) kann im vorstehenden Verfahren die Guttapercha auch durch Balata ersetzt werden. *Sd.*

Michelin und Co. in Clermont-Ferrand, Frankreich. Verfahren zum Entvulcanisiren von vulcanisirtem Kautschuk. D. R.-P. Nr. 75 063 [4]). — Der vulcanisirte Kautschuk wird mit feingepulverten Metallen oder Legirungen, welche sich direct mit Schwefel verbinden, und mit einem indifferenten Lösungsmittel (Benzin, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.) behandelt. *Sd.*

Harburger Gummi-Kamm-Compagnie in Hamburg. Herstellung von mit Metallen durchsetztem Hartgummi. D. R.-P. Nr. 74 491 [5]). — Um beim Vulcanisiren des *Hartgummis* in gröfseren Stücken das gleichmäfsige Eindringen der Wärme zu fördern und gleichzeitig Metallglanz-Farbenwirkungen hervorzurufen, wird dem Kautschukteig gepulvertes Aluminium, rein oder legirt mit Cadmium, Nickel oder Zinn, zugesetzt. *Sd.*

A. Ritter von Pischoff in Wien. Verfahren zur Herstellung einer dauernd elastischen Masse. D. R.-P. Nr. 76 328 [6]). — Man trägt in gekochtes Leinöl Wiener Weifs, Zinkweifs und Wasserglas ein und dampft bis zum geeigneten Grade langsam ein. Dann fügt man zweckmäfsig noch ein wenig concentrirte Kautschuklösung oder Minium und Asbest zu. *Sd.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1138. — [2]) Patentbl. 15, 493. — [3]) Daselbst, S. 971. — [4]) Daselbst, S. 542. — [5]) Daselbst, S. 493. — [6]) Daselbst, S. 837.

Harze.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete. 7. Studien über den Perubalsam und seine Entstehung. Von Hans Trog[1]. — Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende. Der flüssige Theil des Perubalsams, das *Cinnamein*, besteht zum gröfsten Theil aus Benzoësäurebenzylester und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimmtsäurebenzylester. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Zimmtsäurephenylpropylester. Nachgewiesen aber wurden freie Zimmtsäure und Vanillin, dagegen nicht freie Benzoësäure. Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoësäure und in einen gerbstoffhaltigen Harzalkohol, das *Peruresinotannol*, von der Formel $C_{18}H_{20}O_5$ gespalten. Aus ihm wurden folgende Derivate dargestellt: Peruresinotannolkalium, $C_{18}H_{19}O_5K$, Acetylderivat, $C_{18}H_{19}O_5.CO.CH_3$, Benzoylderivat, $C_{18}H_{19}O_5.CO.C_6H_5$, Cinnamylderivat. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, schwächere Salpetersäure zu Pikrinsäure. Brom liefert stark bromhaltige Derivate. Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, nicht verseifbares „Harz" (Phlobaphen?), Alles aber nur in sehr geringer Menge. Die Rinde älterer Zweige enthält keine Secretbehälter, die in der primären Rinde der sehr dünnen Zweigenden enthaltenen werden mit derselben abgeworfen. Der Perubalsam ist, wie die Benzoë, pathologisches Product. *Min.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete. 8. Ueber das Galbanumharz. Von A. Conrady[2]. — Das vom Verfasser untersuchte Galbanum enthielt 9,5 Proc. ätherisches Oel, 63,5 Proc. spirituslösliches Harz, 27,0 Proc. Unreinigkeiten und Gummi. In dem Reinharze fand Verfasser etwa 20 Proc. gebundenes Umbelliferon, etwa 50 Proc. Galbaresinotannol und etwa 0,25 Proc. freies Umbelliferon. Sommer hatte bei der trockenen Destillation 0,83 Proc. Umbelliferon erhalten. Hirschsohn fand aufser den vom Verfasser nicht gefundenen und auch von Hirschsohn nicht näher untersuchten Harzsäuren 10 Proc. ätherisches Oel, sowie neuerdings eine „Galbanumsäure", die nach Verfasser nur Umbelliferon sein kann. Die übrigen Literaturangaben über Galbanum behandeln fast lediglich pyrogene Zersetzungsproducte. Das Umbelliferon mufs beim Galbanum als *Umbelliferongalbaresinotannoläther*

[1]) Arch. Pharm. 232, 70—98. — [2]) Daselbst, S. 98—130.

vorhanden sein. Dies wird gestützt dadurch, dafs: 1. bei der Behandlung mit Kalilauge zunächst in der Kälte wieder die blaue Fluorescenz bei dem von freiem Umbelliferon befreiten Harze eintrat, welche in Folge der Erhitzung durch Ueberführung des Umbelliferons in Umbellsäure verschwand; 2. bei der Verseifung mit Säuren und besonders verdünnter Schwefelsäure Umbelliferon frei wurde, und als solches sowohl durch Reinigung mit Thierkohle und Auskrystallisiren, als auch durch Sublimation erhalten und durch Schmelzpunkt und Verbrennung identificirt wurde. Das *Galbaresinotannol* wurde in seine Benzoyl- und Acetylverbindung übergeführt; es ist als Alkohol anzusprechen und mit dem Umbelliferon ätherartig verbunden, gehört den Gerbstoffen an, zeigt aber auch durch die Bildung der Camphersäure bei der Oxydation und durch das Product der trockenen Destillation Beziehungen zu den Terpenen. Was das ätherische Galbanumöl betrifft, so glaubt Verfasser nachgewiesen zu haben, dafs dasselbe erst durch die Destillation mit Wasserdämpfen zersetzt wird, und dafs das Destillat aufser dem Terpen (wahrscheinlich mit Sesquiterpen gemischt) Baldriansäure enthält; ob der restirende amorphe Körper ein Alkohol, und ob er eventuell mit dem Galbaresinotannol identisch ist, wird Verfasser später nachweisen. Die blaue Fluorescenz mit Ammoniak kommt lediglich dem Umbelliferon zu. Die beim Erwärmen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform eintretende Grünfärbung kommt der Umbellsäure zu, indem das Umbelliferon zunächst in diese übergeführt wird. Das Eintreten der Violettfärbung beim Erwärmen mit Salzsäure und Alkohol ist eine Reaction des ätherischen Oeles und hat, da die Abwesenheit des Resorcins sicher erwiesen ist, mit Resorcin nichts zu thun. Ob diese Reaction aber gleichzeitig eine Reaction auf Bornylvalerianat ist, oder ob sie einem zweiten Körper zukommt, kann erst später entschieden werden. *Min.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete. 10. Ueber den Tolubalsam von Paul Oberländer [1]). — Vorliegende Untersuchung hat folgende Resultate ergeben: Tolubalsam enthält 7,5 Proc. einer öligen, sauren, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die zum gröfseren Theile aus Benzoësäurebenzylester und zum kleineren aus Zimmtsäurebenzylester besteht. Ferner enthält er ca. 3 Proc. Verunreinigungen. Styracin, freier Benzylalkohol, sowie Zimmtsäurephenylpropylester konnten nicht nachgewiesen werden. Der Tolubalsam ist in Aether löslich.

[1]) Arch. Pharm. **232**, 559—600.

Neben 0,05 Proc. Vanillin kommen 12 bis 15 Proc. freie Säuren, Zimmtsäure und Benzoësäure, vor, letztere jedoch in geringerer Menge. Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoësäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das *Toluresinotannol*, gespalten, welches die Formel $C_{17}H_{18}O_5 = C_{16}H_{14}O_3.OH.OCH_3$ besitzt. Das Toluresinotannol erhält man aus dem Harz des Tolubalsams bei langandauernder Verseifung mit Natronlauge und Wasserdampf. Gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, bildet es ein dunkelbraunes Pulver, das sich in Ammoniak, Aceton, Eisessig, Alkalien, Alkalicarbonaten leicht löst, schwerer in Alkohol, besonders in absolutem; in den andern gebräuchlichen organischen Mitteln ist es schwer oder gar nicht löslich; es sintert bei 200° zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Der Alkohol hat Gerbstoffcharakter. Vom Toluresinotannol wurden folgende Derivate dargestellt und untersucht: *Toluresinotannolkalium*, $C_{17}H_{17}O_5K$, *Acetylderivat*, $C_{17}H_{17}O_5.COCH_3$, *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{17}O_5.COC_6H_5$, *Cinnamylderivat*. Die Destillation des Toluresinotannols mit Zinkstaub liefert neben Körpern phenol- und kresolartiger Natur flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche Salpetersäure unter Bildung aromatisch riechender Körper einwirkt. Aus den flüssigen Kohlenwasserstoffen schied sich in der Kälte ein krystallinischer Körper aus, sehr wahrscheinlich Naphtalin. Durch Behandeln von Toluresinotannol mit concentrirter Salpetersäure resultirten Oxalsäure und Pikrinsäure, bei Behandlung mit verdünnter glatt Pikrinsäure. Brom liefert amorphe, stark bromhaltige Derivate. Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethylgruppe nachgewiesen. Schmelzendes Kali zerlegt das Toluresinotannol in Protokatechusäure und Essigsäure. Daneben tritt wahrscheinlich Baldriansäure auf. Concentrirte Schwefelsäure sulfonirt den Harzalkohol. Bei der Oxydation mit Chromsäure resultirt ein stark elektrisches, amorphes, in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz verschiedenes Product. Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben nach den angewandten Methoden ohne Einwirkung. Die Rinde enthält Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene, Spuren von Wachs, Zucker und Cumarin, aber keinen im Balsam nachgewiesenen Körper. Während die Rinde älterer Zweige keine Secretbehälter enthält, finden sich dieselben in dünnen Zweigen, Blattspindeln, Blättern, Blattnerven in zahlreicher Menge. Dieselben werden bei den Zweigen mit der primären Rinde später abgeworfen. Der Tolubalsam ist, wie die Benzoë und der Perubalsam, pathologisches Product. ***Min.***

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete. 11. Ueber den Succinit. Von E. Aweng[1]. — *Succinit*, der Bernstein von Pinus succinifer, besteht aus ca. 2 Proc. Borneolester der Succinoabietinsäure, 28 Proc. freier Succinoabietinsäure (diese Substanzen sind in Alkohol löslich) und 70 Proc. Bernsteinsäuresuccinoresinolester (in Alkohol unlöslich), aufserdem aus Spuren von Schwefel. *Gedanit* hat ähnliche Zusammensetzung, ist aber schwefelfrei; ebenso *Glessit*, der aber kein Borneol, sondern eine andere flüchtige Substanz von Carvolgeruch enthält; *Allingit* enthält weder Borneol noch Bernsteinsäure, und die Harzsäure scheint nicht mit Succinoabietinsäure identisch zu sein. — *Succinoabietinsäure*, $C_{80}H_{120}O_5$, findet sich frei und mit Borneol verestert in dem alkohollöslichen Theile des Succinits. Sie wird schwefelfrei erhalten durch Kochen mit 5 proc. alkoholischem Kali, wobei sie sich aber zum grofsen Theile in Succinosilvinsäure und Succinoabietol zersetzt. Die reine Succinoabietinsäure fällt aus Alkohol durch Salzsäuregas als schwach gelbes, krystallinisches Pulver; Schmelzp. 145°; löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Petroläther; zweibasische Säure, läfst sich acetyliren. Bei der Kalischmelze entsteht Bernsteinsäure. $C_{80}H_{118}Ag_2O_5$, $C_{80}H_{118}PbO_5$, beide Salze sind amorph. — *Succinosilvinsäure*, $C_{24}H_{36}O_2$. Bildung siehe Succinoabietinsäure. Nicht krystallisirbar; Schmelzp. 95°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und wässeriger Kaliumcarbonatlösung. Das Kaliumsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. $C_{24}H_{35}AgO_2$ amorph. — *Succinoabietol*, $C_{40}H_{60}O_2$, Spaltungsproduct der Succinoabietinsäure, bildet, aus Alkohol mit Wasser gefällt, ein krystallinisches Pulver; Schmelzp. 124°. Das Molekulargewicht wurde in Phenol bestimmt. — *Acetylsuccinoabietol*, $C_{40}H_{58}O_2(COCH_3)_2$, wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten; krystallinisches Pulver, Schmelzp. 92°. — *Succinin* ist die Bernsteinsäureverbindung des Succinoresinols, Hauptbestandtheil des Bernsteins; wird zersetzt durch andauernde kalte Digestion mit $^1/_2$ proc. alkoholischer Kalilauge; ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. — *Succinoresinol*, $(C_{12}H_{20}O)_n$, bildet mit Bernsteinsäure verbunden das Succinin. Amorphes Pulver, Schmelzp. 275°; nur löslich in einem Gemisch von 80 Thln. Alkohol und 20 Thln. Aether, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwer löslich, das Acetylderivat löst sich leicht in Aether. *Min.*

Otto Helm. Ueber Birmit[2]. — Das Vorkommen von *Bern-*

---

[1]) Arch. Pharm. 232, 660—688. — [2]) Schriften d. naturforsch. Ges. in Danzig [N. F.] 8, 36; Auszug Naturw. Rundsch. 9, 644.

stein in *Oberbirma* war schon im vorigen Jahrhundert den Chinesen bekannt. Verfasser hat diesen von Noetling in den Minen Oberbirmas gesammelten Bernstein näher untersucht und denselben, da er sich von dem gewöhnlichen Bernstein wesentlich unterscheidet, *Birmit* genannt. Die Stücke sind meist hellbraunroth bis dunkelbraun und halbdurchsichtig, seltener rubinroth und durchsichtig, noch seltener gelb. Der Birmit unterscheidet sich von dem *Succinit* oder Ostseebernstein und dem in Rumänien vorkommenden *Rumänit* hauptsächlich durch den Mangel an Bernsteinsäure. Von den anderen bernsteinähnlichen Harzen aus der Gruppe der Retinalithe unterscheidet sich der Birmit durch seine feste, derbe Beschaffenheit, durch seine chemischen Bestandtheile, seine oft lebhaften Farbentöne und seine Fluorescenz. In letzterer Beziehung ähnelt er dem in Sicilien vorkommenden *Simetit*. Von dem in Auckland vorkommenden *Ambrit* unterscheidet sich der Birmit hauptsächlich durch seinen niedrigeren Sauerstoffgehalt und eine sehr geringe Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. In vielen Stücken des Birmits sind feine Wolken und in Bläschen eingeschlossene Körnchen einer Substanz enthalten, die aus einem wässerigen, dereinst mit dem Harze gemeinsam aus der Stammpflanze ausgeflossenen Zellsaft entstanden ist. *O. H.*

Max Bamberger. Zur Kenntnifs der Ueberwallungsharze [1]). — Verfasser hatte früher [2]) in dem von J. Wiesner aufgefundenen Ueberwallungsharz der Schwarzföhre (Pinus Laricis Poir.) etwa 4 Proc. Kaffeesäure und etwa 1 Proc. Ferulasäure, sowie geringe Mengen von Vanillin nachgewiesen. Weitere Untersuchungen ergaben, dafs sich das Harz durch Aether in zwei verschiedene Harze zerlegen läfst, von denen das eine α in Aether löslich, das andere β darin unlöslich ist. Die Ausbeute an α-Harz beträgt 80 Proc., die an β-Harz 20 Proc. Beide Harze bilden röthlichweifse Pulver und sind in verdünnter Kalilauge löslich. Die Methylzahl des α-Harzes beträgt 33, die des β-Harzes 62. Löst man das α-Harz in verdünntem Alkohol (1:1) und fügt festes Kali zu, so scheiden sich weifse Krystalle des Kaliumsalzes des Pinoresinols aus. Das freie *Pinoresinol*, $C_{18}H_{18}O_6$, wird durch Zersetzen der Kaliumverbindung mit Salzsäure als weifses Pulver erhalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dicken Drusen vom Schmelzp. 80 bis 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform u. s. w., sehr schwer

[1]) Monatsh. Chem. 15, 505—518. — [2]) Daselbst 12, 441; JB. f. 1891, S. 2245.

löslich in Wasser und Petroleumäther. Enthält zwei Methoxylgruppen und zwei Hydroxylgruppen. Man kann demnach die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ in $C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$ auflösen. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Pinoresinol sehr heftig. *Pinoresinolkalium*, $C_{18}H_{16}O_6K_2 + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser und in Methylalkohol leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol, und liefert mit Calciumchlorid den Körper $C_{18}H_{16}O_6Ca$. *Acetylpinoresinol*, $C_{16}H_{10}O_2(OCOCH_3)_2(OCH_3)_2$, krystallisirt aus Eisessig in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 164° und löst sich in Alkohol und Benzol. *Benzoylpinoresinol*, $C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$, bildet kurze Prismen aus Eisessig und schmilzt bei 160°; sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. *Dimethylpinoresinol*, $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$, bildet sich durch Kochen der Kaliumverbindung mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung. Krystallisirt aus concentrirtem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 94°. — Durch Reduction des Pinoresinols mit Natriumamalgam entsteht ein weifses, in Alkohol leicht, in Wasser schwerer lösliches Hydroproduct. Das Pinoresinol ist zum gröfsten Theile frei im Ueberwallungsharze vorhanden, ebenso die Kaffeesäure und Ferulasäure. *Min.*

J. Klimont. Zur Technologie der Harzessenz [1]). — Die *Harzessenz* oder das *Pinolin* bildet eine Fraction bei der trockenen Destillation der gewöhnlichen Sorten Fichtenharz; sie ist in rohem Zustande ein dunkles, mittelschweres Oel von penetrantem Geruch, der bei dem wiederholt destillirten Producte noch intensiver ist. Diese unangenehme Eigenschaft steht einer ausgedehnteren technischen Verwendung des Pinolins im Wege; im rohen Zustande wird es als Putzöl benutzt, im raffinirten als Lösungsmittel für Fettsäuren und Paraffin in den Wachstuchfabriken. Verfasser fand, dafs das Pinolin beim Erhitzen mit Aetzkali seinen unangenehmen Geruch verliert und einen angenehmen aromatischen Geruch annimmt. Dieses Product eignet sich als Ersatz für Terpentinöl, dem es an Terpengehalt fast gleichkommt. *O. H.*

Parker C. Mac Ilhiney. Die Jodzahl des Kolophoniums [2]). — Bei der Untersuchung von trocknenden Oelen spielt die Hübl'sche Zahl eine grofse Rolle. Da sich als Beimengung jener Oele sehr häufig Kolophonium findet, so wurden vom Verfasser fünf verschiedene Sorten von Kolophonium auf die Absorption von Jod hin untersucht. Die Durchschnittszahl der Jodabsorption war 155,5.

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1894, S. 3—4; Nr. 2, S. 1—3; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 765, 846. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 56.

Dunklere Sorten absorbiren weniger Jod als wasserklare. Ebenso ist die Dauer der Einwirkung, sowie der angewandte Jodüberschufs von Einflufs, so dafs man aus der Hübl'schen Zahl wenig sehen kann, wann in dem betreffenden Oel gröfsere Mengen Kolophonium sich befinden. *Bru.*

F. Canzoneri. Untersuchungen über das Thapsiaharz des Handels [1]). — Verfasser hat früher eine Arbeit über das Harz aus Thapsia garganica [2]) veröffentlicht, welche jetzt durch eine neue Untersuchung eines Thapsiaharzes des Handels ergänzt werden soll. Aus 500 g des untersuchten Harzes hat Verfasser isolirt: etwa 5 g Cholesterin, 20 g Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, ferner Angelicasäure, etwa 1 g Euphorbion, ein Terpen und einen Campher, die blau gefärbt waren, ein gelbgrünes, aromatisches Oel, ein schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi, Fette, etwa 5 g Thapsicumsäure, $C_{16}H_{30}O_4$, und in sehr kleinen Mengen eine blasenziehende Substanz vom Schmelzp. 87°. Manche der erwähnten Verbindungen, wie das Cholesterin, das Euphorbion und das blaugefärbte Terpen, wie der Campher, wurden früher nicht gefunden, so dafs der Verfasser der Meinung ist, dafs dieselben dem wahren Thapsiaharz zugefügt seien. — Die blasenziehende, bei 87° schmelzende Verbindung enthält nach einer einzigen Analyse des Verfassers 67,57 Proc. Kohlenstoff und 8,27 Proc. Wasserstoff, Zahlen, welche der Formel $C_{22}H_{30}O_6$ entsprechen würden. Verfasser setzt diesen Körper mit dem Athamantin, Peucedanin und Laserpitin in Beziehung, wegen der Verwandtschaft der botanischen Individuen, aus welchen diese Verbindungen erhalten werden, und leitet sogar für seine Substanz eine Constitutionsformel ab. *Mio.*

E. Schaal in Feuerbach bei Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Harzsäureestern nach Patent Nr. 32083, D. R.-P. Nr. 75119 [3]). — Die Harzsäuren des Copals, Animiharzes, der Coniferen, die Harzsäuren, die bei der Oxydation von Petroleum und der Kohlenwasserstoffe aus der Destillation der Braun- und Steinkohlen, des Schiefers und des Torfes entstehen, werden, einzeln oder gemischt, geschmolzen und bei 180 bis 210° einem oder einer Mischung der nachgenannten alkoholartigen Körper zugesetzt: Glycerin, Resorcin, Phenole, Kresole, Naphtole, Rohr-, Trauben- oder Fruchtzucker. Bei vermindertem Druck (1/2 Atmosphäre) werden die entstehenden Wasserdämpfe entfernt. Ein Zusatz von

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 437—448. — [2]) Daselbst 13, 514; JB. f. 1883, S. 1427. — [3]) Patentbl. 15, 508.

einigen Procenten wasserentziehender Stoffe (Borsäure, saures Natriumsulfat) erleichtert die Reaction. Man kann auch die Harzsäuren zum Alkohol fliefsen lassen. — Nach einem Zusatzpatent Nr. 75 126 kann die Bildung der Harzsäureester auch bei erhöhtem Drucke vorgenommen werden. Die leichtflüchtigen Antheile des Reactionsproductes können durch Destillation entfernt werden. *Sd.*

Firma F. Supf in Nürnberg und Berlin. Bronzeteigfarben für den Zeugdruck. D. R.-P. Nr. 74 452 und 74 453 [1]. — Diese *Bronzeteigfarben* bestehen aus einem Gemisch von geeignet gefärbten Bronzefarben mit Albumin und raffinirtem Glycerin oder Terpentinöl. Oder sie werden bereitet durch Auflösen von Damarharz oder ähnlichen Harzen in heifsem, gekochtem Leinöl und Vermischen dieser Lösung mit durch Anilinfarben gefärbten Bronzefarben. *Sd.*

L. König in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus Salpeter und Harzlösungen. D. R.-P. Nr. 75 270 [2]. — Der Salpeter wird mit der Harzlösung durchtränkt und hierauf einem Mahlprocefs unterworfen. *Sd.*

L. Alexander in Geestemünde. Schmiermittel für Leder. D. R.-P. Nr. 78 055 [3]. — Das Mittel besteht aus einer Mischung von Benzin, Terpentinöl, Kolophonium und Firnifs. *Sd.*

L. Horst in Linz a. Rhein. Herstellung einer Dachbedeckung. D. R.-P. Nr. 74 009 [4]. — Die neue Dachbedeckung besteht aus einem Drahtgewebe, welches mit Chromgelatine überkleidet und mit Leinölfirnifs angestrichen ist. *Sd.*

Glucoside.

Emil Fischer und Leo Beensch. Ueber einige synthetische Glucoside [5]. — Unter dem Einflufs starker Salzsäure lassen sich die Zucker mit den Alkoholen und den Oxysäuren, wie früher [6] gezeigt wurde, zu Glucosiden verbinden. Zu den drei früher beschriebenen Glucosiden: dem Methylglucosid und dem Methyl- und Aethylarabinosid, haben Verfasser neuerdings das Aethylglucosid, das Methyl- und Aethylgalactosid und das Benzylarabinosid gefügt. Auch ist es ihnen gelungen, durch Combination der Gluconsäure mit dem Traubenzucker und mit der Galactose

[1] Patentbl. 15, 415. — [2] Daselbst, S. 531. — [3] Daselbst, S. 1011. — [4] Daselbst, S. 326. — [5] Ber. 27, 2478—2486. — [6] Ber. 26, 2400; JB. f. 1893, S. 862.

Verbindungen zu gewinnen, welche mit der Malto- und Lactobionsäure die gröfste Aehnlichkeit zeigen. Da diese als Glucosido- und Galactosidogluconsäuren bezeichneten Säuren und ihre Salze ebenso wenig krystallisiren wie die entsprechenden aus Maltose und Milchzucker erhaltenen Verbindungen, war ein Identitätsnachweis schwer zu führen; da jedoch Traubenzucker bei der Behandlung mit Salzsäure nicht Maltose, sondern Isomaltose liefert, neigen Verfasser dazu, die Verbindungen als Isomere aufzufassen. *Aethylglucosid*, $C_6H_{11}O_6.C_2H_5$: 2 Thle. Traubenzucker in 1 Thl. warmem Wasser gelöst und unter Abkühlung mit 12 Thln. in der Kälte mit HCl gesättigtem absoluten Alkohol versetzt, werden nach dreistündigem Stehen in Wasser und Eis gegossen, mit CO_3Ba neutralisirt, das Filtrat im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgelaugt, der Alkohol abgedampft, nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, mit dem gleichen Volum Aether versetzt und mittelst etwas Tierkohle geklärt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibende Syrup wird nun mit Essigäther ausgekocht; der Rückstand vom Essigäther in sehr wenig Alkohol gelöst, krystallisirt nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure zu einer harten Salbe, die, abgeprefst und in wenig reinem Essigäther gelöst, ein reines, krystallisirtes Product liefert; Ausbeute 10 Proc. vom angewandten Zucker. Das so gewonnene Aethylglucosid bildet warzenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 65°, zerfliefst an der Luft, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, $[\alpha]_D^{20} = + 140,2°$. *Methylgalactosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$: 1 Thl. Galactose in 1 Thl. heifsem Wasser gelöst, mit 8 Thln. bei 0° mit HCl gesättigtem Methylalkohol versetzt, werden nach zwei- bis dreistündigem Stehen unter Kühlung in Wasser gegossen mit Baryumcarbonat und Aetzbaryt alkalisch gemacht — zur Zerstörung von Chlorhydrinen — und nach einigem Stehen mit CO_2 neutralisirt. Das Filtrat wird nach dem Verdampfen im Vacuum mehrfach mit Alkohol ausgelaugt, der syrupöse Rückstand vom Alkohol zur Entfernung von Baryumchlorid mit Wasser und Silbersulfat geschüttelt; aus dem Filtrat werden Silber und Schwefelsäure mit Salzsäure und Baryumhydroxyd quantitativ ausgefällt. Beim Einengen im Vacuum krystallisirt dann das Methylgalactosid heraus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol mit einem Mol. Krystallwasser krystallisirt; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 111 bis 112°, $[\alpha]_D^{20} = + 163,4°$. Fehling'sche Lösung wird erst nach längerem Kochen reducirt. Durch verdünnte Säuren wird das Methylgalactosid leicht hydrolysirt, Bierhefe und Invertin spalten nicht.

Aethylgalactosid, $C_6H_{11}O_6 . C_2H_5$ wird ähnlich wie die Methylverbindung gewonnen, schmilzt bei 135 bis 136° (138 bis 139° corr.), $[\alpha]_D^{20} = + 178,75°$. *Benzylarabinosid*, $C_5H_9O_5 . CH_2C_6H_5$: 5 g Arabinose und 20 g Benzylalkohol werden im Kältegemisch mit HCl gesättigt; die durch ein- bis anderthalbstündiges Schütteln erzielte Lösung wird nach zwei- bis dreistündigem Stehen mit der dreifachen Menge kaltem Wasser vermischt, mit $BaCO_3$ neutralisirt, das Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Alkohols im Vacuum verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgelaugt. Das Benzylarabinosid, feine Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 170° (172 bis 173° corr.), ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, Geschmack schwach bitter, $[\alpha]_D^{20} = + 215,2°$. — *Propylglucosid*, farblose, harte, amorphe, zerfliefsliche Masse. — *Glyceringlucosid*, farbloser, dicker, süfser Syrup, in Aether fast gar nicht löslich. *Glucosidogluconsäure*, $C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$: Gepulverter Traubenzucker (7 g) wird auf dem Wasserbad in syrupförmiger Gluconsäure (10 g) gelöst und die zähe Flüssigkeit bei 40° mit HCl-Gas gesättigt, bis nach fünf bis sechs Tagen eine Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Der Syrup wird in der fünffachen Menge Eiswasser gelöst, mit Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat nach dem Herausschaffen des Bleis und des Chlors im Vacuum verdampft. Aus dem Rückstand wird mit ca. 200 ccm Eisessig die Glucosidosäure als flockiger Niederschlag gefällt. Letzterer bildet, nach dem Trocknen mit Aether verrieben, filtrirt und wieder getrocknet, ein farbloses amorphes Pulver von schwach säuerlichem Geschmack und ist ein Gemisch von Säure und Lacton. Die wässerige Lösung wird durch basische Bleisalzlösungen gefällt. Das Kalksalz, aus der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat gewonnen, ist in Wasser sehr leicht löslich und amorph; seine Analyse ergab die Formel $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Bei einstündigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Glucosidosäure wieder in Traubenzucker und Gluconsäure gespalten; Bierhefe und Invertin spalten nicht. — *Galactosidogluconsäure* wird ähnlich wie die Glucosidogluconsäure hergestellt, ist dieser sehr ähnlich und wurde ebenfalls als Kalksalz analysirt. Die *Arabinosidogluconsäure* ist schwer rein darzustellen. Auf ähnlichem Wege wurden ferner noch die *Glucosidoglycolsäure* und die *Glucosidoglycerinsäure* bereitet. *Schr.*

W. Alberda van Ekenstein. Ueber das zweite Methylglucosid[1]). — Bei der Darstellung des ersten Methylglucosides

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **13**, 183—186.

bemerkte E. Fischer[1]), dafs wegen der nunmehr eingetretenen Asymmetrie des Kohlenstoffatomes der früheren Aldehydgruppe noch eine zweite stereoisomere Verbindung bestehen müsse. Verfasser beobachtete nun, dafs von dem Zeitpunkte an, wo die Lösung von Glucose in methylalkoholischer Salzsäure Fehling'sche Flüssigkeit nicht mehr reducirt, das Drehungsvermögen der Lösung anhaltend steigt, was auf eine langsame Umwandlung einer Verbindung mit kleinerem in eine andere mit gröfserem Drehungsvermögen hinweist. Wenn man die Glucose mit 28 proc. methylalkoholischer Salzsäure behandelt, die Lösung unmittelbar nach dem Verschwinden des Reductionsvermögens mit kohlensaurem Blei neutralisirt und das aufgelöste Bleichlorid mit Silbersulfat niederschlägt, so bekommt man ein Filtrat, das ungefähr gleiche Mengen der beiden Isomeren enthält. Bei langsamem Krystallisiren scheidet sich das neue Isomere zuerst aus; es krystallisirt in Octaëdern mit $^1/_2$ Mol. Wasser, das bei langsamem Erwärmen auf 100° entweicht und an der Luft wieder aufgenommen wird. Die Verschiedenheit des *β-Methylglucosides* von dem α-Glucosid Fischer's ist aus nachstehenden Zahlenangaben ersichtlich:

	α	β	
Schmelzpunkt	164°	104°	(wasserfrei)
$[\alpha]_D$ in 8 proc. Lösung	+ 157,6°	— 31,85°	β + $^1/_2 H_2O$
$[\alpha]_D$ in 1 proc. „	+ 158,2°	— 32,25°	β + $^1/_2 H_2O$
Löslichkeit bei 17° in 100 proc. Alkohol	0,5	1,5	
„ „ 17° in 90 proc. „	1,6	4,2	
„ „ 17° in 80 proc. „	7,3	8,5	
„ „ 17° in Wasser	63,0	58,0	

In Berührung mit methylalkoholischer Salzsäure wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur das β-Glucosid in das α-Methylglucosid um. Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung ist bei der β-Verbindung gröfser als bei der α-Verbindung. *O. H.*

M. Hanriot und Ch. Richet. Ueber die Chloralose[2]). — Chloralanhydrid vereinigt sich mit Glucose unter lebhafter Reaction nach der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 + C_2Cl_3HO = H_2O + C_8H_{11}Cl_3O_6$ zu wohl krystallisirenden Körpern, die bereits 1889 von Heffter[3]) erhalten und untersucht wurden. Das glasige Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht, um das überschüssige Chloral zu verjagen. Die eingeengte Lösung giebt beim Stehen Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus heifsem

[1]) JB. f. 1893, S. 863. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 37—44; vgl. JB. f. 1893, S. 1866. — [3]) JB. f. 1889, S. 2045.

Alkohol gereinigt werden; Verfasser nennen diesen Körper *Parachloralose*. Der wässerigen Mutterlauge wird durch Ausäthern ein zweiter Körper entzogen, der *Chloralose* genannt wird. Die Chloralose bildet, aus Alkohol-Aether mehrfach krystallisirt, grofse Nadeln, die bei 187° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, schwerer in Chloroform und sehr schwer in Petroläther löslich sind. Die Chloralose reducirt Fehling'sche Lösung und Silbernitrat nicht; wird jedoch von Alkalien in der Wärme zersetzt, so dafs beim längeren Kochen mit Fehling'scher Lösung doch Reduction eintritt. Concentrirte Alkalien lösen die Chloralose, die dann durch Zusatz von Wasser oder Säuren wieder ausgefällt wird. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung; Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind ebenfalls wirkungslos. Mit Acetylchlorid unter Zusatz von etwas Chlorzink wird *Tetraacetylchloralose*, $C_8H_7Cl_3O_2(OCOCH_3)_4$, Schmelzp. 145°, mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung die charakteristische *Tetrabenzoylchloralose*, $C_8H_7Cl_3O_2(OCOC_6H_5)_4$, Schmelzp. 138°, durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure: *Chloralosedischwefelsäure*, $C_8H_9Cl_3O_4(SO_4H)_2$ erhalten, die leicht zersetzlich ist und in Form ihres Baryumsalzes analysirt wurde. Durch Oxydation der Chloralose in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht die *Chloralsäure*, $C_7H_9Cl_3O_6$, die, durch ihr Natriumsalz gereinigt und aus Aether krystallisirt, Nadeln vom Schmelzp. 212° bildet. Die Chloralose ist ein starkes Hypnoticum, ihre Aether und Chloralsäure sind wirkungslos. — Die Parachloralose wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in glänzenden, sublimirbaren Prismen vom Schmelzp. 227° erhalten, ist in Wasser, Chloroform und Aether fast unlöslich, löslich in heifsem Alkohol und in Kalilauge. In ihrem chemischen Verhalten ist sie der Chloralose sehr ähnlich. *Tetraacetylparachloralose*, Schmelzp. 106°, Siedep. 250° bei 25 mm Druck; *Tetrabenzoylparachloralose*, gelatinöse, leicht verseifbare Masse; *Parachloralosedischwefelsäure* ist weniger leicht zersetzlich als das entsprechende Chloralosederivat. *Parachloralsäure*, $C_7H_9Cl_3O_6$, krystallisirt mit zwei Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 202°. Die Parachloralose und ihre Derivate haben nicht die hypnotische Wirkung der Chloralose. — Bei Aufstellung von Constitutionsformeln für diese Körper ist zunächst zu berücksichtigen, dafs sie nicht mehr reduciren und keine Aldehydreaction geben; die Aldehydgruppe der Glucose mufs also bei der Condensation mit Chloral gebunden sein. Die Beständigkeit und Flüchtigkeit der Chloralosen läfst sie zudem nicht mehr als einfache Derivate der Glucose erscheinen. Da bei der

Oxydation der Chloralose zu Chloralsäure eine Gruppe CH(OH).CH_2OH zu Carboxyl oxydirt wird, mufs diese Gruppe die Seitenkette eines Kernes bilden, und da nur vier Hydroxylgruppen vorhanden sind, wie die Veresterung zeigt, kommen Verfasser zu folgender Formel für die Chloralose:

```
                 CH(OH).CH2(OH)
                 .
                ,C(OH——CH—O
CCl3CH<                  >.CH,
                \O——CH(OH)/
```

wobei die Art der Anhydridbildung zwischen den alkoholischen Hydroxylen unbestimmt und wahrscheinlich die Ursache der Isomerie zwischen Chloralose und Parachloralose ist. *Schr.*

A. Petit und M. Polonowski. Ueber die Chloralose [1]. — Die Producte der Condensation von Chloralanhydrid mit Glucose sind zuerst von Heffter, später von Hanriot und Richet (vergleiche oben) studirt worden. Letztere Forscher haben nachgewiesen, dafs dem einen dieser von ihnen Chloralosen genannten Producte physiologische Wirkungen zukommen. Verfasser haben sich mit den von ihnen als α- und β-Chloralose unterschiedenen Substanzen wegen ihres industriellen Interesses ebenfalls beschäftigt und sind dabei zu einigen Abweichungen von den Angaben Hanriot's und Richet's gekommen. Sie finden, dafs Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung von den Chloralosen schon beim Erwärmen zur Kochhitze beziehungsweise auf 70° reducirt werden. Bei der Behandlung der Chloralosen mit Alkalien wird das Chlor herausgenommen, es genügt einstündiges Kochen, um fast alles Chlor zu eliminiren. In der Meinung, dafs hierbei eine Säure $C_7H_{11}O_6$.COOH, Anhydroglucoseglyoxylsäure, entstände, haben Verfasser die Einwirkung von Barythydrat auf die Chloralosen sorgfältig studirt, sind dabei jedoch nur zu Zersetzungsproducten des Chlorals einerseits und der Glucose andererseits gelangt. Im Gegensatz zu den Angaben von Hanriot und Richet finden Verfasser weiterhin, dafs die Chloralosen durch Kochen mit verdünnten Säuren quantitativ in Chloral und Glucose gespalten werden; sogar Kochen mit Wasser bewirkt langsam Hydrolyse. Constitutionsbetrachtungen führen Verfasser zur Auffassung der Condensation von Chloral und Glucose als einer Aldolisirung, die in erster Phase zu dem Körper

```
CH2(OH).CH(OH).C(OH).CH2(OH).CH2(OH).CHO
                 .
             CCl3.CH(OH)
```

[1] Bull. soc. chim. [3] 11, 125—134.

führt, welcher weiter durch Anhydrisirung in

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad O\text{———————}| \\ CH_2OH.CH(OH).C.CH_2(OH).CH_2(OH).CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad CCl_3.CH.O\text{————————}| \end{array}$$

übergeht; der so entstehende Körper ist zugleich ein Furfuran- und ein Pyronderivat, woraus sich Verfasser die relativ grofse Beständigkeit und Flüchtigkeit der Chloralosen erklären. *Schr.*

A. Petit und M. Polonowski. Ueber die Chloralose [1]). — Das Drehungsvermögen der (löslicheren) *α-Chloralose* wurde bei 21° in 5 proc. alkoholischer Lösung zu $[\alpha]_D = + 19{,}4^\circ$, in 5 proc. Lösung in verdünnter Kalilauge zu $[\alpha]_D = + 15^\circ$ gefunden. Die *β-* (früher Para-) *Chloralose* dreht ebenfalls nach rechts, ist aber zu einer Bestimmung des Drehungsvermögens zu schwer löslich. Die übrigen Mittheilungen der Abhandlung decken sich mit denen der vorstehend referirten Arbeit. *O. H.*

M. Hanriot und Ch. Richet. Ueber die Chloralose [2]). — Gegenüber den Angaben von Petit und Polonowski (s. oben) über denselben Gegenstand stellen Verfasser nochmals folgendes fest: 1. Die Reduction von Fehling'scher Lösung durch die Chloralosen erfolgt erst nach minutenlangem Kochen. 2. Hydrolyse der Chloralosen wird durch ganz verdünnte Säuren nicht bewirkt und tritt erst bei Anwendung concentrirter Säuren auf. 3. Die von Petit und Polonowski für die Chloralose aufgestellte Formel unterscheidet sich von der von den Verfassern früher gegebenen Formulirung nur durch den Ort des einen Anhydridsauerstoffs, für dessen Bestimmung Petit und Polonowski aber keine neuen Thatsachen angeführt haben. *Schr.*

Nicolai Kromer. Chemische Untersuchung des Harzes der echten Jalape [3]). — Das *Jalapenharz* wird aus der knolligen Wurzel der Jalape gewonnen, als deren Mutterpflanze man Ipomoea Purga Hayne bezeichnet. Kayser nennt den wirksamen Bestandtheil der Jalape Rhodeoretin, $C_{42}H_{35}O_2$, weil derselbe mit concentrirter Schwefelsäure ein carminrothes Harz liefert. Sandrock nimmt im Rhodeoretin zwei Harze, ein α- und ein β-Harz, an. Mayer endlich nannte den in Aether unlöslichen Theil der Jalape *Convolvulin*, den der unechten Jalape Jalapin. Nach Mayer hat

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 396—404; vgl. Heffter, JB. f. 1889, S. 2045; Hanriot und Richet, JB. f. 1893, S. 863. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 303—305. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 1—5, 17—21, 33—37, 49—53, 65—69, 81—85, 97—99.

Convolvulin die Formel $C_{72}H_{60}O_{36} + H_2O$, verliert beim Schmelzen 1 Mol. Wasser und geht durch Kochen mit starken Basen in die in Wasser lösliche Convolvulinsäure über, wobei 3 bis 4 Mol. Wasser aufgenommen werden. Die Convolvulinsäure soll sich mit 1 oder 2 Aeq. einer Base verbinden und sich durch Einwirkung von Mineralsäuren oder Emulsin in Dextrose und Convolvulinolsäure zersetzen. Jalapin soll ein Homologes des Convolvulins sein. — *Darstellung des Convolvulins.* Fein gepulvertes Jalapenharz wurde durch heifses Wasser entfärbt und entsäuert und der Rückstand mit Aether extrahirt. Der in Aether unlösliche Theil des Jalapenharzes wurde in Alkohol gelöst und mit Bleiessig zur Abscheidung der Farb- und Gerbstoffe versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag durch H_2S entbleit, die alkoholische Convolvulinlösung verdampft und das Convolvulin durch Waschen mit heifsem Wasser, Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt: farblose, amorphe Masse, die beim Verreiben stark elektrisch wird. Convolvulin ist löslich in Alkohol, Essigsäure, unlöslich in Petroläther und Aether. Reaction neutral. Concentrirte Schwefelsäure färbt roth bis braunroth, concentrirte Salzsäure und Salpetersäure färben ebenfalls. Schmelzp. 140 bis 148°. $[\alpha]_D = -36,9°$. Mol.-Gew. 1140 bis 1393. Formel $C_{61}H_{108}O_{27}$ (Mol.-Gew. 1272). — *Einwirkung von Basen.* Die Zersetzung des Convolvulins geschah mit Baryumhydrat bei gewöhnlicher Temperatur, und das vom Baryum befreite Product wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Der Rückstand ist die *Convolvulinsäure*, amorphes, gelbes oder weifses Pulver. Hygroskopisch, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird nur durch Bleiessig, nicht durch andere Metallsalzlösungen gefällt; concentrirte Schwefelsäure färbt roth bis braunroth. Schmelzpunkt unscharf gegen 180°, $[\alpha]_D = -31,33°$, Ba-Salz gelb und amorph, $(C_{28}H_{51}O_{14})_2Ba + 2H_2O$. Die Mayer'schen Ba-Salze erhielt Verfasser nicht. Bei der Einwirkung von Alkalien auf Convolvulin tritt nachstehende Spaltung unter Wasseraufnahme ein: $C_{61}H_{108}O_{27} + 3KOH = 2(C_{28}H_{51}O_{14}K) + C_5H_9O_2K$. Als flüchtige Säure geht mit Wasserdämpfen *Methyläthylessigsäure*, $C_5H_{10}O_2$, über, von der Verfasser das Ag-, Ba-, Zn-, Ca- und Mn-Salz darstellt. Dichte bei 20° = 0,937; Siedep. (corr.) 178,3°. Schwach baldrianartig riechende, farblose Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Die Bromirung lieferte keine krystallinische Bromderivate. Identisch mit der von Schmidt und Saur[1])

[1]) Ann. Chem. 188, 264; JB. f. 1877, S. 692.

beschriebenen Methyläthylessigsäure. Durch *Hydrolyse der Convolvulinsäure*, die am besten mit 10proc. Schwefelsäure ausgeführt wird, entsteht neben einem Kohlenhydrat ein Gemisch zweier Säuren: eine krystallinische und eine nicht krystallinische Säure, die mittelst der Ba-Salze getrennt werden. Die krystallinische Säure vom Schmelzp. 46° zeigt in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der Convolvulinsäure von Mayer, $C_{16}H_{30}O_3$, zeigte aber, geschmolzen, nicht den Geruch der Siliqua dulcis. Die nicht krystallinische Säure kommt in ihrer Zusammensetzung der Convolvulinsäure sehr nahe und wird vom Verfasser als ein Zersetzungsproduct derselben angesehen. Das bei der Hydrolyse der Convolvulinsäure entstehende Kohlenhydrat gehört zu den Glycosen und liefert bei der Oxydation mit Brom eine nicht krystallinische Säure, deren Ca-Salz als p-glyconsaures Calcium aufgefafst werden soll. Durch Mineralsäuren wird die Convolvulinsäure nach der Gleichung $C_{28}H_{52}O_{14} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{30}O_3$ gespalten. Das Kohlenhydrat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Die Annahme Mayer's, dafs durch Hydrolyse der Convolvulinsäure zuerst Convolvulinol entstehe und dieses dann durch Basen Convolvulinolsäure liefere, war nicht zu beweisen; in allen Fällen wurde nur eine mit der Jalapinolsäure (Scammonolsäure) isomere Convolvulinolsäure erhalten, die durch Nebenproducte leicht verunreinigt wird. Die Rothfärbung des Convolvulins mit concentrirter Schwefelsäure ist auf Zersetzung des Kohlenhydrats zurückzuführen, da Convolvulinolsäure keine Rothfärbung liefert. Convolvulin ist als ein gemischtes Säureanhydrid zu erachten, da es durch Alkalien in Convolvulinsäure und Methyläthylessigsäure zersetzt wird. *Min.*

H. Spirgatis. Ueber das Scammoniumharz [1]). — In einer Polemik gegen Samelson und Poleck hält Verfasser seine sämmtlichen Angaben über die Zusammensetzung des Scammoniumharzes und seiner Derivate in allen Stücken aufrecht. *Min.*

Theodor Poleck. Ueber das Jalapin [Scammonin] [2]). — Verfasser verwahrt sich gegen Angriffe von Spirgatis, welche letzterer gegen eine vom Verfasser in der Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins publicirte Arbeit über das Jalapin gerichtet hat. Die Hauptresultate dieser Arbeit lassen sich in die folgenden Sätze zusammenfassen: 1. Das *Jalapin*, $C_{34}H_{56}O_{16}$, aus *Stipites Jalapae* ist identisch mit dem *Scammonin* aus *Convolvulus Scammonia*. 2. Es ist das Anhydrid einer Säure $C_{34}H_{60}O_{18}$,

[1]) Arch. Pharm. 232, 241—243. — [2]) Daselbst, S. 315—320.

der Jalapinsäure. 3. Salzsäure spaltet es in Zucker und Jalapinolsäure, $C_{16}H_{30}O_3$, identisch mit Scammonolsäure. 4. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt das Jalapin: CO_2, Isobuttersäure und Ipomsäure, mit $KMnO_4$: Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. 5. Die Jalapinolsäure giebt durch Oxydation mit $KMnO_4$: Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Diese Resultate stehen zum gröſsten Theil in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Spirgatis über das Scammonin. Eine Differenz zeigt sich indessen in der Zusammensetzung der Baryumsalze der *Scammonin-* und *Jalapinsäure.* Verfasser sucht die Differenz in der Formulirung zum Theil daraus zu erklären, daſs Spirgatis die von Mayer aus alten Aequivalentgewichten abgeleitete Formel adoptirte, während Verfasser die auf die modernen Atomgewichte umgerechnete, halbirte Molekularformel gebraucht hat. *Schr.*

H. Spirgatis. Nochmals über das Scammoniumharz [1]. — Auf Poleck's Bemerkungen replicirend, weist der Verfasser darauf hin, daſs der von ihm gefundene Baryumgehalt des Salzes der *Jalapinsäure* auch durch W. Mayer und durch Kromer bestätigt wurde, während der von Poleck gefundene Baryumgehalt von keinem Anderen erhalten wurde. In allen Fällen werden zum Vergleich nur die durch längeres Kochen des Harzes mit Barytüberschuſs hergestellten Salze herangezogen. *Min.*

H. J. Taverne. Ueber die hydrolytischen Spaltungsproducte und die Zusammensetzung von Convolvulin [2]. — Eine Reihe von Wurzeln der Pflanzenfamilie der Convolvulaceen enthält einen drastisch wirkenden Stoff, das Convolvulin, der schon früher von Kayser und Mayer zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wurde. Dasselbe wird durch Alkalien in *Convolvulinsäure* übergeführt, welche ihrerseits durch hydrolytische Spaltung in Convolvulinol und Glucose zerfällt. Alkalien verwandeln dieses wieder in Convolvulinolsäure. Das *Convolvulin* wird nach Verfasser gewonnen durch Extraction der zerkleinerten *Veracruzwurzel* mit Alkohol und Fällen des entfärbten Extractes mit Aether. Dasselbe ist gelblichweiſs, geruchlos, sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform und Aether, löslich in warmem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol und Essigäther. Schmelzp. 158°, linksdrehend. Die hydrolytische Spaltung führte Verfasser so aus, daſs er 200 g in 1,5 Liter gesättigtem Barytwasser auflöste, den Ueberschuſs desselben durch Kohlensäure fällte, mit so viel Schwefelsäure versetzte, daſs das

---

[1]) Arch. Pharm. **232**, 482—486. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**, 262—273; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 759; **66**, I, 56.

Filtrat davon 1/2 Proc. enthielt und nun 48 Stunden mit Dampf erhitzte. Die Spaltungsproducte sind: eine flüchtige Fettsäure, die sich als Methyl-Aethylessigsäure erwies, Glucose und die sogenannte *Convolvulinolsäure*. Letztere scheidet sich zum gröfsten Theil im geschmolzenen Zustande in der Flüssigkeit ab. Am besten reinigt man dieselbe durch Umlösen aus Alkohol, Verwandlung in das Baryumsalz und schliefslich durch Verwandlung in den Methylester, möglichst bei niederer Temperatur. Der Ester bildet glänzende, weifse Krystalle, Schmelzp. 33,5°; Siedep. 206 bis 208°; Formel $C_{16}H_{32}O_3$. Die daraus gewonnene Säure, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 50,5° und hat die Formel $C_{15}H_{30}O_3$. Es ist also eine *Oxypentadecylsäure*, was auch durch die Analyse verschiedener Salze bestätigt wurde. Durch Reduction des Säurechlorids mit Jodwasserstoff und Phosphor entstand eine *Pentadecylsäure*, vom Schmelzp. 48° und Siedep. 206° bei 14 mm Druck. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand wieder Aethylmethylessigsäure und daneben eine nicht normale *Sebacinsäure* (Schmelzp. 216°, Siedep. 294° bei 10 mm Druck). Die Constitution der Oxysäure entspricht daher der Formel $(C_2H_5)(CH_3)CH.CH(OH).C_7H_{18}.COOH$. Unter Berücksichtigung dessen, dafs bei der hydrolytischen Spaltung des Convolvulins auf 1 Mol. Methyläthylessigsäure 2 Mol. Glucose gebildet werden, dürfte dem Convolvulin die Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_{16}$ zukommen. Das Convolvulinol scheint sehr unreine Oxypentadecylsäure zu sein. Die Convolvulinolsäure von Krafft und Mayer ist mit der Oxypentadecylsäure identisch. *Min.*

E. Merck. Eurybin[1]). — Das *Eurybin* ist ein Glycosid aus *Eurybia moschata*, einer Composite Neuseelands. Es ist ein amorphes, schwach gelbliches, bitter schmeckendes Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt. Fehling'sche Lösung wird beim Erhitzen nicht reducirt; Reduction tritt erst nach dem Verseifen des Eurybins mit 5 proc. Schwefelsäure ein. Nach den von Kobert angestellten physiologischen Versuchen wirkt das Glucosid auf Warmblüter bei innerlicher Darreichung erst in relativ grofsen Dosen, kleinere Gaben bleiben, selbst bei subcutaner Injection, unwirksam. Weitere Versuche sind noch im Gange. *Schr.*

Aug. Schneegans und J. E. Gerock. Ueber Gaultherin, ein neues Glykosid aus Betula lenta L.[2]). — *Gaultherin*, $C_{14}H_{18}O_8$

---

[1]) Bericht über d. Jahr 1893, S. 12—13; Chem. Centr. 65, I, 470. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 437—444.

$+ H_2O$, findet sich in der Rinde von Betula lenta L. Es wird erhalten, wenn man die Rinde mit Alkohol und Bleiessig auszieht (ohne Bleiessig findet Spaltung durch ein Ferment statt). Krystallnadeln aus Alkohol, beginnt bei 100° sich zu zersetzen und ist bei 120° zersetzt; löst sich leicht in Alkohol, Wasser und concentrirter Essigsäure, fast nicht in Aether, Chloroform, Aceton und Benzol; linksdrehend. Verdünnte Mineralsäuren spalten in Zucker und Salicylsäuremethylester, Barythydrat spaltet auch den Ester. Emulsin, Diastase und Speichelfermente wirken nicht. Die von Procter durch Kochen von unreinem Gaultherin mit Barytwasser erhaltene Gaultherinsäure ist ein Gemenge von Zucker und Salicylsäure. *Min.*

G. d. Laire und Ferd. Tiemann. Iridin, das Glycosid der Iriswurzel[1]). — *Iretol*, das dritte Zersetzungsproduct des *Irigenins*, wird aus der alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisation mit Pottasche und 12 maliges Ausäthern der vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltrirten Lösung abgetrennt. Beim vorsichtigen Verdunsten des Aethers wird es als krystallinische Masse erhalten, die durch fractionirte Fällung der Essigätherlösung mit Chloroform in weifsen, bei 186° schmelzenden Nadeln erscheint. Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig und Methoxylbestimmungen ergaben die Formel $C_6H_5O_3(OCH_3)$. Ferner wurde ein Tribenzoyliretol erhalten; das Iretol enthält also drei Hydroxylgruppen. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird es in Methylalkohol und Phloroglucin gespalten; Iretol ist daher als Methoxyphloroglucin, $C_6H_2\begin{cases}[1]OCH_3\\ [2, 4, 6](OH)_3\end{cases}$, zu betrachten. Die wässerige Lösung des Iretols giebt mit Eisenchlorid eine violette, in Rothbraun umschlagende Färbung, mit Diazoniumsalzlösung eine rothe Fällung von *Benzolazoiretol*. Mit Benzaldehyd und Salzsäure in alkoholischer Lösung liefert Iretol ein krystallinisches Condensationsproduct, mit Brom in ätherischer Lösung Substitutionsproducte; bei Gegenwart von Wasser wird unter Ringspaltung Hexabromaceton gebildet. Mit Natriumnitrit und Essigsäure scheiden sich rothe Krystalle eines *Dinitrosoiretolnatriumsalzes*, $C_7H_3NaN_2O_5 + 3H_2O$, ab. Bei der Hydrolyse des Iretols mit Salzsäure im Rohr wird Chlormethyl abgespalten und Tetraoxybenzol als amorphe Substanz erhalten. Verfasser ziehen folgende beiden isomeren Formen für das Iretol in Erwägung:

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 847—860; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1574 ff.

I. II.

$$(CH_3O)C\Big<\begin{matrix}C(OH)-CH\\C(OH)=CH\end{matrix}\Big>C(OH) \text{ und } (CH_3O)C\Big<\begin{matrix}C(OH)-CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}\Big>CO;$$

Formel II erklärt den partiellen Zerfall des Iretols durch Hydrolyse mit Alkali in Aceton und Essigsäure, sowie das Verhalten bei der Methylirung. Behandelt man eine Lösung von Iretol (5 g) und Natrium (3 g) in Methylalkohol mit Jodmethyl (20 g), so entsteht neben anderen öligen Methylderivaten ein Tetramethyliretol, das durch concentrirte Natronlauge als Na-Salz gefällt wird. Das freie *Tetramethyliretol* krystallisirt mit $1 H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 104°, liefert mit Benzoylchlorid *Benzoyltetramethyliretol*, Schmelzp. 84°, und wird durch Kalischmelze in Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure gespalten; es hat daher die Formel

$$(CH_3O)C\Big<\begin{matrix}C(OH)-C(CH_3)_2\\CO\text{——}C(CH_3)_2\end{matrix}\Big>CO.$$

Es wird durch Natriumamalgam zu *Dihydrotetramethyliretol*, einem Hexahydrobenzolderivat, reducirt, das mit $1 H_2O$ krystallisirt und wasserfrei bei 139° schmilzt. Durch Eisenchlorid wird Tetramethyliretolnatrium unter Vereinigung zweier Moleküle zu *Dehydroditetramethyliretol*, $(C_{11}H_{15}O_4)_2$, Schmelzp. 133°, oxydirt. Durch weitere Methylirung des Tetramethyliretols entsteht *Pentamethyliretol*, Nadeln, Schmelzp. 62°, Siedep. 240°; dasselbe enthält nur eine Methoxylgruppe, Verfasser gaben ihm daher die Formel

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3O\end{matrix}\Big>C\Big<\begin{matrix}CO-C(CH_3)_2\\CO-C(CH_3)_2\end{matrix}\Big>CO.$$

Tetraäthyliretol, $C_{16}H_{24}O_4$, Schmelzp. 168 bis 169°, wird wie der Methylkörper dargestellt. Ein *Monomethyliretol*, den Dimethyläther des as-Tetraoxybenzols, $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$, erhält man aus dem Iretol analog der Darstellung von Phloroglucinäthern beim Einleiten von HCl-Gas bei 0° in die methylalkoholische Lösung. Das Monomethyliretol krystallisirt in Tafeln vom Schmelzp. 87°; bei weiterer Methylirung giebt es im Kern methylirte Polymethylderivate. Den Schlufs der Arbeit bilden Speculationen über die Formel des Irigenins und Iridins. Das *Irigenin* wird durch Hydrolyse in Iridinsäure:

$$C_6H_2\begin{cases}[1,2](OCH_3)_2\\ [6]\,OH\\ [4]\,CH_2COOH,\end{cases} \text{ Ameisensäure und Iretol, } C_6H_2\begin{cases}[1](OCH_3)\\ [2,4,6](OH)_3,\end{cases}$$

gespalten. Das Irigenin liefert ein Mono- und ein Diacetylderivat, von denen das erstere stabiler ist als das letztere, enthält also zwei Hydroxylgruppen von ungleicher Acidität. Aehnliche

Verhältnisse zeigen sich bei der Salzbildung des in reinem Zustande noch nicht dargestellten *Irigeninhydrates* mit Natrium- und Kaliumäthylat. Die relative Beständigkeit des Irigeninhydrates gegenüber verseifenden Mitteln führt Verfasser zu dem Schlufs, dafs die beiden Spaltungsproducte, die Iridinsäure und das Iretol, im Irigeninhydrat nicht durch ein Sauerstoffatom, sondern durch Kohlenstoffbindung verkettet sind, entsprechend der Formel

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1,2](OCH_3)_2 \\ [6](OH) \\ [4]CH_2CO\text{———}\end{array}\right. \begin{array}{r}(CH_3O)[1] \\ (HO)_2[2,4,6] \\ \text{———}CO[3]\end{array}\left.\right\}C_6H,$$

wonach das Irigeninhydrat ein α-Diketon wäre. Dementsprechend wird es durch Hydrolyse mittelst Cyankali, ähnlich dem Zerfall des Benzils in Benzoësäure und Benzaldehyd, in Iridinsäure und einen Aldehyd des Iretols gespalten, welcher letztere auch synthetisch aus Iretol, Chloroform und Alkali erhalten wurde, und der durch weitere Hydrolyse in Iretol und Ameisensäure zerfällt. Das Irigenin selber enthält ein H_2O weniger als das Hydrat und hat nur zwei Hydroxylgruppen, was Verfasser durch folgende Formulirung des Irigenins zu erklären suchen:

$$(CH_3O)_2[1,2](OH)[6]C_6H_2[4]C\begin{array}{l}\diagup O \\ -CO \\ \diagdown O\end{array}\left.\begin{array}{l}[2] \\ [3] \\ [4]\end{array}\right\}C_6H[1](OCH_3)[6]OH.$$

Das schwächer saure Hydroxyl ist im Iridinsäurerest enthalten, da die Iridinsäure sich bei der Titration mit Natronlauge und Lackmus als nur einbasisch erweist. Daher wird auch der Zuckerrest im *Iridin*, dem Glycosid des Irigenins, an das Hydroxyl des Iretolrestes gebunden sein. Verfasser finden eine Beziehung vom Iretol zur Zuckergruppe: Wenn eine Hexaaldose sich aldolartig intramolekular condensirt, kann sich ein cyklischer Zucker, z. B. der Inosit, bilden, dessen Monomethyläther der ebenfalls in Harzen aufgefundene Pinit ist. Wie der Inosit durch Verlust von $3H_2O$ in Phloroglucin, so könnte der Pinit durch Abspaltung von $2H_2O$ in Dihydroiretol übergehen, welches durch Herausnahme von zwei H-Atomen das Iretol bilden könnte. *Schr.*

W. v. Schulz. Einiges über Melanthin, dargestellt aus Nigella sativa von Henry G. Grenish, und über die quantitative Zusammensetzung des Herniarins und des Yucca-Saponins [1]. — Wie Verfasser schon in seiner Dissertation erwähnt hat, hat das *Melanthin* die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ und ist ein Glied der homologen Reihe der Saponine, die nach Kobert $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zusammen-

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 801—804.

gesetzt sind. Wie Grenish findet Verfasser grofse Verwandtschaft zwischen Melanthin und Cyclamin und besonders Parillin; von letzterem ist es jedoch pharmakologisch unterschieden, indem schon 2 mg Melanthin pro Kilogramm Körpergewicht bei Katze und Hund tödtlich wirken, was Verfasser durch vier Versuche belegt. Die Analysen von *Herniarin* und *Yucca-Saponin*, welche die Formeln $C_{24}H_{40}O_{10}$ bezw. $C_{19}H_{30}O_{10}$ ergeben, erlauben auch diese Körper in die homologe Saponinreihe einzureihen. *Schr.*

Tanret. Ueber das Piceïn, das Glycosid der Blätter von Pinus picea [1]). — Zur Gewinnung des *Piceïns* wird feingehacktes Reisig oder Edeltanne mit natriumbicarbonathaltigem Wasser einige Minuten gekocht und dann 24 Stunden macerirt. Man fügt dann zu der Flüssigkeit erst Bleiessig, dann ammoniakalisches essigsaures Blei und zersetzt die zuletzt entstandene Fällung mit Schwefelsäure. Hierauf filtrirt man, neutralisirt genau mit Magnesia und verdunstet bis zur Syrupconsistenz. Noch warm löst man im Syrup ein Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat und extrahirt mit Essigäther. Nach dem Klären des Auszuges destillirt man ab, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, dunstet von Neuem zur Trockne, behandelt abermals mit Alkohol und erhält eine teigige Masse, die schliefslich aus siedendem absoluten Alkohol schöne Krystalle von *Piceïn* liefert. Die Ausbeute an diesem Glycosid ist sehr verschieden, sie betrug 3 g aus 1 kg Reisig, das im Februar von 8- bis 10 jährigen Tannen entnommen war; Anfang Mai für dieselbe Menge Reisig nur noch 0,5 g. Das Piceïn entspricht der Formel $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, bildet seidenglänzende, prismatische Nadeln, ist löslich in 1 Thl. siedendem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Es schmeckt bitter, ist linksdrehend, schmilzt bei 194°. Durch Fermente oder Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Piceïn in Glucose und *Piceol* gespalten, gemäfs der Gleichung: $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_2$. Magnesiumsulfat fällt das Piceïn aus seinen Lösungen, ohne sich damit zu verbinden; Tannin und Bleiessig geben keine Fällungen, ammoniakalische Bleiacetatlösung liefert die Verbindung $C_{14}H_{14}Pb_2O_7$. Wird Piceïn mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink erhitzt, so entsteht der *Aether*, $C_{14}H_{10}O_3(C_2H_4O_2)_4$. Das oben erwähnte *Piceol*, $C_8H_8O_2$, bildet feine Nadeln; ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schmilzt bei 109°, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und löst sich in Alkalicarbonaten. Mit den Aetzalkalien

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 944—949; Compt. rend. **119**, 80—83.

bildet es krystallinische, durch Kohlensäure zersetzbare Verbindungen, z. B. $(C_8H_8O_2)_2BaO$ und $(C_8H_8O_2)KOH$. Mit Säuren bildet es Aether, derjenige der Essigsäure ist flüssig, der *Benzoësäureäther*, $(C_8H_6O)(C_7H_6O_2)$, schmilzt bei 134°. Das Piceol ist ein einwerthiges Phenol. *Tr.*

Edward Schunck und Leon Marchlewski. Ruberythrinsäure [1]). — Dieses Glycosid wird, wie alle bisher bekannten Glycoside, durch Phenylhydrazin nicht angegriffen und enthält daher keine Aldehydgruppe. Seine Constitution mufs defshalb durch eine Formel ausgedrückt werden, die mit der Tollens'schen Glycoseformel in Uebereinstimmung ist. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Aetznatron liefert Ruberythrinsäure je nach der Concentration der Natronlauge ein Hepta- oder ein Hexabenzoylderivat. *Min.*

Edward Schunck. Der gelbe Farbstoff von Sophora Japonica [2]). — Die Blüthenknospen dieser nordchinesischen Leguminose enthalten einen gelben Farbstoff, der von Förster *Sophorin* genannt wurde. Verfasser hat nachgewiesen, dafs derselbe mit *Rutin* identisch ist; er erhielt unter anderen bei der Hydrolyse Quercetin und Rhamnose; nach seinen Analysen würde diese Spaltung, unter Annahme der Herzig'schen Formel $C_{15}H_{10}O_7$ für das Quercetin, nach folgender Gleichung verlaufen: $C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{14}O_6$. *Kw.*

Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

E. Merck. Ueber Artemisin, einen Begleiter des Santonins [3]). — Das *Artemisin* wurde bei der Verarbeitung der Samen von Artemisia maritima aus den letzten Mutterlaugen gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform wird es von anhängendem Santonin befreit. Es scheidet sich in Verbindung mit einem Molekül Chloroform aus, während das Santonin gelöst bleibt. Die Reactionen ähneln denen des Santonins. In Wasser und verdünntem Alkohol ist das Artemisin erheblich leichter löslich, als das Santonin. $[\alpha]_D = -84{,}3^0$. An der Luft färbt es sich langsam gelblich. Die Eisenchloridreaction ist nicht charakteristisch, wie beim Santonin. Erhitzt man 0,1 g Artemisin mit 1 g Soda und 4 ccm Wasser zum Kochen, so entsteht eine schnell ver-

[1]) Chem. News 69, 71. — [2]) Daselbst 70, 303. — [3]) Bericht über das Jahr 1894, S. 3—6; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 436.

gängliche, carminrothe Färbung. Dieselbe Färbung entsteht, wie beim Santonin, mit alkoholischer Natronlauge. Der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ nach ist das Artemisin als Oxysantonin aufzufassen. Schmelzp. 200°. Die erwähnte Chloroformverbindung giebt das Chloroform bei 90° ab. *Min.*

R. Kobert. Ueber Cannabindon[1]). — Verfasser hat L. Lapin zu einer chemisch-physiologischen Untersuchung der aus dem indischen Hanf gewonnenen Droge *Herba cannabis indicae* veranlafst. Zur Isolirung der physiologisch wirksamen Antheile wurde folgender Weg eingeschlagen: Die mit Kalk gemengte Droge wird mehrfach mit heifsem Wasser behandelt, wobei gleichzeitig flüchtige Basen ausgetrieben wurden; die wässerigen Filtrate waren physiologisch nicht wirksam. Der abgeprefste Kuchen wurde nun mit Aether anhaltend erschöpft, der alles physiologisch Wirksame aufnahm. Der grünschwarze Aetherextract wird weiter mit Essigäther behandelt, der wiederum unter Hinterlassung eines unwirksamen Rückstandes das Wirksame aufnimmt. Dem Verdunstungsrückstand vom Essigäther werden alsdann mittelst Alkohol die physiologisch wichtigen Antheile entzogen. Der beim Verdunsten des Alkohols erhaltene, rothbraun gefärbte Rest ist in viel Petroläther nur theilweise löslich. Die Lösung in Petroläther ergab nach dem Abdunsten ein dunkelrothes Harz, das weiterhin in Alkohol aufgenommen und mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Die entstehenden rothbraunen Fällungen wurden nochmals mit Alkohol extrahirt, wobei wiederum grüne Massen zurückbleiben, und die alkoholischen Extracte mit der wässerig-alkoholischen Lösung vereinigt und unter Zusatz von Kochsalz mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers wird nun ein in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslicher dunkelkirschrother, syrupöser Körper erhalten, der nach den Methoden des Verfassers nicht weiter zerlegt werden konnte und bei den Elementaranalysen Zahlen ergab, die auf die Formel $C_8H_{12}O$ stimmten. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wird dieser *Cannabindon* genannte Körper in eine wasserlösliche Sulfosäure übergeführt, deren Lösung mit einigen Salzen Fällungen giebt, und die ebenso, wie das Cannabindon selber reducirende Eigenschaften hat. Bei Menschen wirkt das Cannabindon schon in Dosen von 0,02 bis 0,08 g berauschend. Die Wirkung ist jedoch zunächst keine angenehme; erst bei wiederholter Anwendung wird das Mittel, ähnlich wie der Tabak, ein Genufsmittel. Auf Katzen ist die Wirkung ebenfalls

[1]) Chemikerzeit. 18, 741—742.

berauschend, aber sehr wenig giftig, so dafs selbst nach Gramm-dosen Erholung eintritt. *Schr.*

G. Ciamician und P. Silber. Ueber einen neuen Stoff aus der wahren Cotorinde [1]). — Die Verfasser haben von der Firma E. Merck in Darmstadt einen neuen Körper bekommen, der in der wahren Cotorinde aufgefunden und gelegentlich der Reindarstellung des Cotoins erhalten worden war. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroleumäther wurde der Körper in langen, glänzenden, farblosen oder ganz lichtgelblichen Nadeln erhalten, die bei 68° schmolzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_8O_2$, die auch durch Molekulargewichtsbestimmung in Eisessiglösung bestätigt wurde. Die neue Verbindung hat grofse Analogie mit dem Paracotoin, für welches die Verfasser die Formel $(CH_2O_2):C_6H_3.C_5H_3O_2$ bewiesen haben, und unterscheidet sich vom letzteren durch die fehlende Dioxymethylengruppe, so dafs ihre Formel $C_6H_5.C_5H_3O_2$ wäre. Wie das Paracotoin liefert sie mit Bromwasserstoffsäure ein wenig beständiges Additionsproduct, aus dem man sie leicht wieder erhalten kann. Die neue Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich, mäfsig dagegen in Petroleumäther; unter siedendem Wasser schmilzt sie und löst sich darin nur schwierig. Sie wird auch von Alkalien aufgelöst, aber unter Entwickelung von Acetophenondämpfen; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich dagegen unverändert auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Eine *Bromverbindung* läfst sich erhalten, wenn man die in Chloroform gelöste neue Verbindung mit Brom behandelt, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung hinterbleibt ein braunrother, krystallinischer Rückstand, aus welchem nach dem Reinigen schwach gelb gefärbte, bei 138 bis 139° schmelzende Krystalle erhalten wurden, deren Zusammensetzung der Formel $C_{11}H_7O_2Br$ entsprach. Während man aus dem Paracotoin ein Dinitroderivat erhält, kann man beim Lösen der neuen Verbindung in concentrirter Salpetersäure nur ein *Mononitroderivat* herstellen. Dasselbe, aus Eisessig umkrystallisirt, bildet rhombische, bei 161° schmelzende Täfelchen, welche die Formel $C_{11}H_7O_2(NO_2)$ besitzen. — *Einwirkung von Phenylhydrazin.* Die Verbindung $C_{11}H_8O_2$ wurde mit einem Ueberschufs von Phenylhydrazin einige Minuten lang im Metallbade erhitzt, die Schmelze in Essigsäure aufgelöst, in Wasser gegossen und die Fällung aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die aus der Lösung sich

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 531—545.

abscheidenden, weifsen, feinen Nädelchen schmolzen bei 198° und besafsen die Formel $C_{23}H_{22}ON_4$, welche der Zusammensetzung der aus dem Paracotoin erhaltenen Verbindung $C_{24}H_{22}O_3N_4$ entspricht. — *Einwirkung von Kalihydrat.* Bei der Wasserdampfdestillation der neuen Verbindung mit Kali wurde im Destillat Acetophenon nachgewiesen, während die zurückbleibende alkalische Lösung das Salz einer Säure enthielt, die in ihren Eigenschaften sehr an die seiner Zeit von Jobst und Hesse beschriebene Paracotoinsäure erinnert. Die Reinigung der Säure bot aber grofse Schwierigkeiten dar. Bei der Kalischmelze des neuen, in der Cotorinde gefundenen Körpers wurde Benzoësäure erhalten. Beim *Erhitzen mit Salzsäure* im Rohre auf 110° wurde neben einem grofsen Theile des ursprünglichen Körpers, welcher in Salzsäure gelöst war, ein braunrothes Harz erhalten, aus welchem eine bei 214° schmelzende Verbindung erhalten wurde. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_{11}H_8O_2$, d. h. sie ist mit der Muttersubstanz isomer, oder richtiger, in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes und der geringen Löslichkeit, polymer. Die grofse Analogie des neuen, in der wahren Cotorinde aufgefundenen Körpers mit dem Paracotoin erwies sich hauptsächlich in seinem Verhalten zu Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali und in dem Zerfall der daraus entstandenen Verbindung mit wässerigen Alkalien. Wie die Verfasser früher gezeigt haben, liefert das Paracotoin mit Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat und in methylalkoholischer Lösung ein *Dimethylparacotoin*, indem die beiden Methyle direct an Kohlenstoff gebunden werden. Letztere Verbindung giebt dann beim Kochen mit wässerigem Kali das Homoacetopiperon, (CH_2O_2) $:C_6H_3.CO.C_2H_5$. In ganz analoger Weise verhält sich nun der neue Cotokörper, er liefert eine Dimethylverbindung und aus derselben geht bei der Zersetzung mit Alkalien das Aethylphenylketon hervor:

$$C_6H_5.C_5H_3O_2 \longrightarrow C_6H_5.C_5H(CH_3)_2O_2 \longrightarrow C_6H_5.CO.C_2H_5.$$

Die neue Dimethylverbindung $C_{13}H_{12}O_2$ krystallisirt aus Petroleumäther in langen, schwach gelb gefärbten, bei 100 bis 101° schmelzenden Nadeln, welche leicht in Aether, Alkohol, Benzol, weniger in Eisessig und Petroleumäther löslich sind. Aus den angeführten Thatsachen geht deutlich hervor, dafs der neue, in der wahren Cotorinde sich vorfindende Körper ein dem Paracotoin durchaus ähnliches Verhalten aufweist, was durch das Vorhandensein des gemeinschaftlichen Restes $C_5H_3O_2$ erklärt wird:

$(CH_2O_2):C_6H_3.C_5H_3O_2$	$C_6H_5.C_5H_3O_2$
Paracotoin	Neue Verbindung.

Das Verhalten der beiden Verbindungen, besonders gegen Bromwasserstoff, Brom, Salpetersäure und Kali, veranlafste die Verfasser, anzunehmen, dafs die Gruppe $C_5H_8O_2$ ringförmig nach der Art des Cumalins gestaltet sei. Die beiden Verbindungen wären somit als Cumalinderivate aufzufassen, und es kämen ihnen folgende Constitutionsformeln zu:

```
                      CH                          CH
                    /    \\                      /    \\
                  HC      CH                  HC      CH
                  ||      |                   ||      |
(CH2O2):C6H5—C      CO            C6H5—C      CO
 3:4       1   \    /                     \    /
                  O                          O
```

Paracotoin
Dioxymethylenphenylcumalin

Neue Verbindung
Phenylcumalin.

Es mufs aber bemerkt werden, dafs die Hauptreaction der Cumalinderivate, d. h. die Umwandlung in Verbindungen der Pyridinreihe, mit dem *Phenylcumalin* nicht gelungen ist. Dieses negative Verhalten wäre demjenigen des Cumarins analog, welches sich nicht in die entsprechende Chinolinverbindung überführen läfst. Auch die Umwandlung des neuen Körpers in den Aether der entsprechenden Oxysäure ist den Verfassern nicht gelungen [1]). Trotzdem glauben die Verfasser, den beiden Cotokörpern die angegebene Constitutionsformel beilegen zu können, weil sie erwiesen haben, dafs ein wahres Cumalinderivat, das sogenannte *Mesitenlacton* oder Dimethylcumalin sich gegen Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat in derselben charakteristischen Weise verhält, wie die erwähnten Cotokörper. Das Dimethylcumalin läfst sich nämlich in ein *Trimethylcumalin*, $C_8H_{10}O_2$, überführen, welches auch mit $3\,H_2O$ krystallisiren kann (Schmelzp. 45 bis 46°; wasserfrei 74°). Die neue Verbindung $C_5H(CH_3)_3O_2$ besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch und ist in Wasser mit neutraler Reaction löslich. Die Stellung der dritten Methylgruppe ist noch unbestimmt. — Die Verfasser äufsern zum Schlusse die Ansicht, dafs das Dicotoin, welches nach Jobst und Hesse das Cotoin in der wahren Cotorinde begleiten soll, nichts Anderes sei, als ein Gemenge von Cotoin und dem neuen beschriebenen Körper, dem Phenylcumalin. *Mio.*

G. Ciamician und P. Silber. Ueber die Constitution des Cotoins [2]). — In der wahren Cotorinde wären nach Jobst und Hesse hauptsächlich *Cotoin* und *Dicotoin* enthalten. Dem Cotoin aber haben die erwähnten Forscher eine unrichtige Formel zu-

[1]) Vgl. Pechmann, Ann. Chem. 273, 171; JB. f. 1893, S. 778 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 407—432.

gesprochen, die Formel $C_{22}H_{18}O_6$ mufs in $C_{14}H_{12}O_4$ umgewandelt werden. Beim Erhitzen des Cotoins mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat bildet sich aufser dem Acetylderivat noch ein Condensationsproduct. Die Acetylirung wird durch Erhitzen im Oelbade am Rückflufskühler vorgenommen; nach dem Entfernen des überschüssigen Anhydrids und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird derselbe einige Male aus viel Alkohol umkrystallisirt. Das *Diacetylcotoin* scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in grofsen, farblosen, bei 91 bis 92° schmelzenden Krystallen ab, während die andere Verbindung in der Mutterlauge gelöst bleibt und daraus durch Concentration in schwach gelb gefärbten, bei 142° schmelzenden Prismen gewonnen wird. Das *Diacetylcotoin* besitzt die Formel $C_{18}H_{16}O_6$, welche nicht der von Jobst und Hesse für das Cotoin vorgeschlagenen Formel entspricht. Es löst sich nicht in Wasser, ist hingegen löslich in Essigäther, Aether, Chloroform und warmem Alkohol. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, auch nicht mit Salpetersäure; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung. Das Diacetylcotoin enthält nur eine Methoxylgruppe. Durch Verseifung des Diacetats durch Alkali gelangt man zu dem reinen Cotoin. Die Eigenschaften des aus seinem Diacetat erhaltenen Cotoins stimmen vollständig mit den von Jobst und Hesse gemachten Beobachtungen überein. In seinem Verhalten erinnert das Cotoin sehr an das sogenannte Hydrocotoin, $C_{15}H_{14}O_4$, das nach früheren Untersuchungen der Verfasser als Benzoyldimethylphloroglucin erkannt wurde[1]. Beide Substanzen spalten bei der Kalischmelze Benzoësäure ab, das Cotoin aber enthält eine Methylgruppe weniger, als das Hydrocotoin. Es ist daher als *Monomethyläther des Benzoylphloroglucins*, $C_6H_2(OH)_2(OCH_3).CO.C_6H_5$, aufzufassen. Diese Formel läfst die Existenz eines Mono- oder Bibromderivats voraussehen; in der That kann man letzteres sehr leicht durch Bromirung des Cotoins in Chloroformlösung erhalten. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product, $C_{14}H_{10}O_4Br_2$, wird in grofsen, prismatischen, farblosen Krystallen erhalten, die beim Stehen über Schwefelsäure und auch schon beim Pressen zwischen Fliefspapier zu einem gelben, bei 116° schmelzenden Pulver zerfallen. Es löst sich in Aether, Chloroform und heifsem Alkohol; seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun; von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt oder verharzt. Zum Unterschiede von Hydrocotoin reagirt das Cotoin mit Hydroxyl-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 22, II, 461; JB. f. 1892, S. 1514.

amin in der Kälte und in alkalischer Lösung. Man erhält ein Monoxim, $C_{14}H_{13}O_4N$, welches behufs Reinigung Anfangs aus Alkohol umkrystallisirt, dann in Essigäther gelöst und mit Petroleumäther gefällt wird. So erhält man glänzende, schwach bläulich schimmernde Blättchen. — *Dimethylcotoin.* Während das Hydrocotoin, d. h. der Dimethyläther des Benzoylphloroglucins, mit Jodmethyl sehr leicht das Hesse'sche „Dibenzoylhydrocoton“ (Trimethylbenzoylphloroglucin) liefert, war es nicht möglich, vom Cotoin ausgehend, weder letztere Verbindung, noch das „Hydrocotoin“ zu erhalten. Dieses Verhalten erinnert an die Schwierigkeit, der man bei der Darstellung der Aether des Phloroglucins und des Resorcins begegnet. Wird Cotoin in methylalkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Jodmethyl am Rückflufskühler erhitzt, so erhält man eine stark braune Lösung. Man destillirt nun den Methylalkohol ab und digerirt den verbliebenen Rückstand mit verdünnter Kalilauge bei etwa 50°; nachdem fast Alles in Lösung gegangen ist, wird filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die braune, harzige Fällung liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol, freilich nur in kleiner Menge, einen bei 138° schmelzenden Körper; die Hauptmenge des Reactionsproductes befindet sich in der stark gefärbten Mutterlauge und kann daraus nicht gewonnen werden. Die bei 138° schmelzende Verbindung besitzt die Formel $C_{16}H_{16}O_4$, enthält zwei Methoxylgruppen und mufs folglich als der *Dimethyläther des Methylbenzoylphloroglucins* aufgefafst werden. Der neue Körper ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser; seine wässerig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbbraun; Salpetersäure löst ihn bei gelinder Wärme unter Gelbfärbung; Schwefelsäure endlich erzeugt eine intensive gelbrothe Lösung, die beim Erhitzen den Geruch nach Benzoësäure aufweist. Das Acetat der neuen Verbindung $C_{18}H_{18}O_5$, das man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhält, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, bei 150° schmelzenden Nädelchen. Das Cotoin vervollständigt somit die Reihe der in der Cotorinde vorkommenden Methylderivate des Benzoylphloroglucins:

$C_6H_2(OCH_3)(OH)_2$	$C_6H_2(OCH_3)_2OH$	$C_6H_2(OCH_3)_3$
|	|	|
$CO.C_6H_5$	$CO.C_6H_5$	$CO.C_6H_5$
Cotoin	Hydrocotoin	Methylhydrocotoin.

Die genaue Constitution der beiden ersten Verbindungen kann nicht angegeben werden. Das *Methylhydrocotoin*, dessen Constitution bestimmt ist, krystallisirt in zwei Arten, die eine monoklin

und identisch mit dem gewöhnlichen Methylhydrocotoin, die andere trimetrisch, die seltener in dem natürlichen Product vorkommt. Dieser Dimorphismus könnte auch die etwas verschiedenen Schmelzpunkte des natürlichen (113°) und des künstlichen (115°) Methylhydrocotoins erklären. Das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cotoin entstehende Condensationsproduct, welches oben erwähnt wurde, konnte mechanisch von dem farblos krystallisirenden Cotoinacetat getrennt werden. Aus wenig Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, wurde die neue Verbindung in Gestalt langer, gelber, glänzender Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 142° erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{14}O_5$, und eine Methoxylbestimmung bewies, dafs eine einzige Methoxylgruppe vorhanden war. Diese Verbindung ist ein Acetat; in der That tritt beim Kochen mit Alkali Verseifung ein; die dabei entstehende gelbbraune Lösung liefert bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag. Dieser, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gab bei 207° schmelzende Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{12}O_4$ entspricht. Bei der Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode, die in der soeben erwähnten Substanz das Vorhandensein einer Methoxylgruppe bewies, wurde nach der Ausführung der Operation die Abscheidung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers beobachtet. Diese nach Reinigung bei 233 bis 234° schmelzende Verbindung ist die Muttersubstanz des bei 142° schmelzenden Acetats und des daraus durch Alkali erhaltenen Körpers; sie wird sehr leicht direct aus dem Acetat durch Kochen mit Jodwasserstoff erhalten und krystallisirt nach der Reinigung in feinen, weifsen Nädelchen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_4$, so dafs den beiden oben erwähnten Verbindungen die Formeln $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(C_2H_3O_2)$ (142°) und $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OH)$ (207°) zuertheilt werden können. Der Körper $C_{15}H_{10}O_4$ enthält in der That zwei freie Hydroxyle, was durch die Bereitung eines Diacetats $C_{19}H_{14}O_6$ (Nadeln, Schmelzp. 183°) bewiesen wurde, und erwies sich ferner mit dem *m-Dioxyphenylcumarin* von Kostanecki und Weber [1]), welches aus Phloroglucin und Benzoylessigäther dargestellt wurde, identisch. Der aus dem Cotoin erhaltene, bei 142° schmelzende Körper ist also nichts Anderes als das *Acetat des Monomethyläthers des m-Dioxy-β-phenylcumarins.* Die entsprechende, nicht acetylirte Verbindung ist aber nicht in dem Cotoin des Handels enthalten, denn letzteres wird durch

[1]) Ber. **26**, 2906; JB. f. 1893, S. 1398.

Kochen mit Jodwasserstoffsäure ganz zersetzt; sie bildet sich vielmehr erst bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids und wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} + CH_3COOH = 2H_2O + C_6H_2(OCH_3)(OH)\left\langle\begin{matrix} O-CO \\ \quad | \\ \quad CH \\ C\!=\!\!\!/ \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Zum Schlufs erwähnen Verfasser, dafs das in der Cotorinde vorkommende Paracotoin, $C_{12}H_8O_4$, wahrscheinlich ein Dioxymethylenphenylcumalin, $(CH_2O_2)C_6H_3-\underbrace{C=CH-CH=CH-CO}_{O}$, ist. *Mio.*

O. Hesse. Zur Kenntnifs der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe[1]. — Das *Cotoin* schmilzt bei raschem Erhitzen im Roth'schen Apparat bei 130 bis 131°, bei langsamem Erhitzen bei 128° und selbst noch etwas darunter. Verfasser hat die Substanz nochmals analysirt und die Formel $C_{14}H_{12}O_4$ bestätigt gefunden. Das *Acetylderivat* des Cotoins bildet weifse Prismen und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Das Cotoin ist dimorph; bei der Darstellung im Grofsen tritt es aufser in der prismatischen Form noch in schwefelgelben Tafeln vom gleichen Schmelzpunkte auf. Durch Umkrystallisiren der Tafeln aus kochendem Wasser erhält man das prismatische Cotoin. — Das *Dicotoin* ist kein einheitlicher Körper. Bei der Acetylirung wurde neben einem amorphen Product Diacetylcotoin gewonnen und zwar gegen 80 Proc. der angewandten Substanz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstand als Hauptproduct Benzoësäure; ferner wurden erhalten: ein aus Alkohol krystallisirendes Phenol, *Dioxymethylphenylcumarin* (Schmelzp. 207°), dessen Acetat Ciamician und Silber bei der Acetylirung des Cotoins erhielten, und schliefslich ein Körper, welcher aus Alkohol in langen, weifsen Prismen vom Schmelzp. 221° krystallisirt und als *Oxymethylphenylcumarin* der wahrscheinlichen Constitution

$$\underbrace{C_6H_4.\overset{O}{\widehat{CH.C}}(C_6H_5).CO}_{O}$$

anzusprechen ist. Der Körper löst sich leicht in Aether, wenig in Wasser, nicht in Petroläther. Löst sich beim Erwärmen in Alkalien. Mit Essigsäureanhydrid entsteht keine Acetylverbindung

[1] Ber. 27, 1182—1186.

und mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl. Die beiden letzteren Substanzen sind nicht in dem sogenannten Dicotoin enthalten, sondern entstehen erst; ob aber diese Bildung beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat erfolgt oder erst später beim Ansäuern der Schmelze, ist zweifelhaft. Wahrscheinlich leiten sich dieselben von Begleitern des Cotoins ab; denn das Cotoin liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht diese Körper. Aus einer Probe Dicotoin wurde durch fractionirte Behandlung mit Petroläther ein Körper isolirt, welcher in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 61° krystallisirt und isomer mit der Oxyphenylcumarinsäure, $C_{15}H_{12}O_4$, zu sein scheint. *Min.*

O. Hesse. Zur Kenntnifs der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe[1]. — Man kennt heute noch nicht die Pflanze, welche die Cotorinde liefert, und der Begriff „echte Cotorinde" ist gegenwärtig wesentlich erweitert. Die anfängliche Cotorinde stammte aus Bolivien, jetzt wird sie aber auch aus Amazonas, einer brasilianischen Provinz, erhalten. Vorliegende Untersuchung wurde nur mit Präparaten ausgeführt, welche aus Bolivia-Coto dargestellt waren; dieselben rührten theils von einer früheren Untersuchung her, theils waren sie vor längerer Zeit von J. A. Tod gewonnen worden. *Cotoin*, $C_{14}H_{12}O_4$, ist der Monomethyläther des Benzophloroglucins. Das Cotoin aus Bolivia-Coto (Jobst's Cotoin) ist mit dem Merck'schen Cotoin (aus Amazonas-Coto?) und dem Cotoin aus Venezuela-Coto vollkommen identisch. Cotoin liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *Acetylcotoin*, $C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. *Monobenzoylcotoin*, $C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_4$, bildet sich neben Dibenzoylcotoin beim Erhitzen von Cotoin mit 2 Mol. Benzoësäureanhydrid auf 85°. Wird das Gemenge in heifsem Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst Dibenzoylcotoin in Nadeln, später Monobenzoylcotoin in derben Prismen vom Schmelzp. 110 bis 112°. Das *Dibenzoylcotoin*, $C_{14}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$, entsteht als Hauptproduct beim Erwärmen von Cotoin mit Benzoylchlorid auf 85° und schmilzt bei 134 bis 135°. Das *Hydrocotoin* (Dimethyläther des Benzophloroglucins), ein in der echten Cotorinde noch nicht gefundener Körper, liefert mit 2 Mol. Benzoësäureanhydrid nur das *Monobenzoylhydrocotoin*, $C_{15}H_{13}(C_7H_5O)O_4$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 113° krystallisirt. — *Dicotoin*, $C_{25}H_{20}O_6$, schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 73 bis 74°, wird beim Behandeln eines Gemenges von Cotoin und Dicotoin mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur im Porcellanmörser

[1] Ann. Chem. 282, 191—207.

erhalten. wobei sich das Cotoin leicht löst, das Dicotoin dagegen wenig angegriffen wird. Das Dicotoin besteht aus Cotoin und einem *Körper* $C_{11}H_8O_2$, welcher aus Ligroin oder Alkohol in grofsen, farblosen Blättern vom Schmelzp. 60 bis 61° krystallisirt, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoësäure, mit Phenylhydrazin bei 190 bis 200° die *Verbindung*, $C_{23}H_{22}ON_4$ (Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 194°), liefert, und die gleiche Zusammensetzung und fast die gleichen Eigenschaften wie das von Ciamician und Silber beschriebene Phenylcumalin besitzt. Löst man den Körper $C_{11}H_8O_2$ und Cotoin in Aether und läfst die Lösung verdunsten, so erhält man wieder das Dicotoin. — *Pseudodicotoin*, $C_{25}H_{20}O_7$, krystallisirt aus Ligroin in blafsgelben, glänzenden Blättern. Wird von Ligroin und noch rascher von verdünnter Natronlauge in Cotoin und *Oxyphenylcumalin*, $C_{11}H_8O_3$, zersetzt. Das Oxyphenylcumalin krystallisirt aus heifsem Ligroin in farblosen Blättern oder Nadeln vom Schmelzp. 61°, löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und in den organischen Lösungsmitteln, wenig in heifsem Wasser, kaum in verdünnter Natronlauge. Mit Essigsäureanhydrid liefert es *Acetoxyphenylcumalin*, $C_{11}H_7(C_2H_3O)O_3$, Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 65°, mit Phenylhydrazin bei 190 bis 200° das *Hydrazid*, $C_{23}H_{22}O_2N_4$, welches aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 193° krystallisirt. Durch Schmelzen des Oxyphenylcumalins mit Kalihydrat entsteht neben Benzoësäure die *β-Phenylcumalinsäure*, $C_{11}H_{10}O_3$, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, aus Eisessig in Blättern krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Essigsäure, Aether und verdünnter Kali- oder Natronlauge löst und bei 207° schmilzt. Das Kaliumsalz, $C_{11}H_9O_3K$, ist ein weifser. krystallinischer Niederschlag. Das *β-Phenylcumalin*, $C_{11}H_8O_2$, ist das Lacton der β-Phenylcumalinsäure, entsteht aus der Säure durch Erhitzen und krystallisirt aus Alkohol in weifsen, langen Prismen vom Schmelzp. 221°. — *Paracotoin* wurde in kleiner Menge aus Rohcotoin mittelst verdünnter Natronlauge erhalten und von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Dicotoin mittelst heifsen Ligroins getrennt. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 149°. Beim Kochen von Paracotoin mit Kalilauge erhielt Verfasser Acetopiperon, Paracotoinsäure und Piperonylsäure. Diese Säure erhielten Ciamician und Silber[1]) als Hauptproduct beim anfänglichen Schmelzen des Paracotoins mit Kalihydrat, so dafs die Bildung der Piperonylsäure aus Para-

---

[1]) Ber. 26. 2345; JB. f. 1893, S. 1582.

cotoin bei seiner Behandlung mit Kalihydrat im ersten Stadium der Zersetzung stattfindet. *Min.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Ueber die Einwirkung von Brom auf Datiscetin [1]). — Löst man *Datiscetin* in wenig Eisessig, versetzt mit einem Ueberschufs von Brom und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so entsteht neben Bromanil (Tetrabrombenzochinon), $C_6O_2Br_4$, goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 295°, Tribromphenol vom Schmelzp. 91°, welches ein Acetylderivat, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 82°, liefert. Das aus dem Datiscetin gebildete Bromanil verdankt seine Entstehung der vorangehenden Bildung von Salicylsäure. In der That liefert diese Säure beim Erhitzen mit Brom und Eisessig zum Sieden Bromanil vom Schmelzp. 295°. Auch Anissäure und Paraoxybenzoësäure liefern Bromanil; in allen drei Fällen wird als Nebenproduct Tribromphenol erhalten. Durch Erhitzen von Datiscetin mit Brom in geringer Menge in verdünnter essigsaurer Lösung zum Sieden erhält man einen Körper, welcher aus Wasser in rosarothen Nadeln krystallisirt, und in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich ist. *Min.*

H. Kiliani und M. Bazlen. Ueber neue Derivate des Digitogenins [2]). — Um bei der Darstellung der *Digitogensäure* einen überaus grofsen Verbrauch an Eisessig und Aether zu vermeiden, benutzt man folgendes Verfahren: 1 Thl. Digitogenin wird mit 10 Thln. Eisessig übergossen und im Verlaufe von drei Stunden mit einer Lösung von 0,7 Thln. Chromsäure in 1,4 Thln. Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fügt man noch 10 Thle. Wasser hinzu und schüttelt viermal mit Aether aus. Im Uebrigen verfährt man, wie früher [3]) angegeben. Das *Oxim der Digitogensäure* entsteht nach der Gleichung $C_{14}H_{22}O_4 + NH_2OH = C_{14}H_{21}O_3N + 2H_2O$, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser und krystallisirt in derben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 175°. Es liefert die Salze $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Mg$ (weifse Krystallwärzchen) und $(C_{14}H_{20}O_3N)_2Ba + 6H_2O$ (Nadeln). Die Esterificirung der Säuren aus Digitogenin wurde versucht mit der Digitsäure, Digitosäure und Acetyl-β-anhydrodigitsäure, jedoch nur der *Digitosäureäthylester*, $C_{15}H_{24}O_3$, Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 160°, erhalten. — Durch Oxydation der Digitsäuremutterlaugen mit Kaliumpermanganat wurde die *Digitsäure*, $C_8H_{12}O_3$, structurlose Körner, erhalten, welche in Wasser schwer,

---

[1]) Ann. Chem. **278**, 346—349. — [2]) Arch. Pharm. **232**, 334—345. — [3]) Daselbst **231**, 448; JB. f. 1893, S. 1573.

in Alkohol leicht löslich ist und das Salz $(C_9H_{11}O_3)_2Ca + 6 H_2O$ (Nadeln oder Prismen) liefert. — Durch Einwirkung von Eisessigchlorwasserstoffsäure auf Digitsäure in der Kälte entsteht unter H_2O-Abspaltung die *α-Anhydrodigitsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$, welche aus Aceton-Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzp. 245° unter Zersetzung krystallisirt. Durch Behandeln der α-Säure mit Essigsäureanhydrid und Salzsäure entsteht das *Acetylderivat der β-Anhydrodigitsäure*, $C_{10}H_{13}O_3 . COCH_3 + H_2O$, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 170° krystallisirt und durch Verseifung mit Natronlauge die *β-Anhydrodigitsäure* (Nadeln vom Schmelzp. 262 bis 263°) liefert. *Min.*

C. Manger. Euparin [1]). — Dasselbe ist aus dem *Eupatorium purpureum* erhalten worden, besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_3$, schmilzt bei 118° und sublimirt unzersetzt; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Aceton. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grasgrün. Concentrirte Schwefelsäure gab keine Umsetzungsproducte, Chlor lieferte mehrere Substitutionsproducte; concentrirte Salpetersäure wandelte das Euparin in Pikrinsäure, schmelzendes Kali in Phloroglucin um. *Schr.*

E. Paternò und F. Crosa. Ueber eine neue Substanz aus den Flechten [2]). — Aus *Lecanora (Zeora) sulphurea*, *Schaer*, von den Kalkfelsen der Piana dei Greci in der Provinz Palermo, extrahirte Aether aufser einem braunen Harz eine Mischung krystallisirter Substanzen. Diese Mischung besteht hauptsächlich aus Usninsäure und einer neuen Substanz, nebst beträchtlichen Mengen Sordidin und etwas Rangiformsäure. Die neue Substanz kann von den übrigen mittelst kochenden Schwefelkohlenstoffs getrennt werden, da sie darin ganz unlöslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes der Schwefelkohlenstoffextraction aus siedendem Alkohol erhält man die neue Verbindung in schönen, perlmutterglänzenden, wasserhaltigen Blättchen vom Schmelzp. 92 bis 93°, während sie aus Benzol, Ligroin, Aether oder Essigäther in kleinen, wasserfreien Krystallen vom Schmelzp. 123 bis 124° gewonnen wird. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{27}H_{30}O_9$. Die neue Verbindung ist in wässerigen Alkalien löslich und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt; die alkalische Lösung färbt sich rasch an der Luft braun. Unter

[1]) Amer. J. Pharm.; Ref.: Apoth.-Zeitg. 9, 352; Chem. Centr. 65, I, 1092. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 297—305; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 219—225.

denselben Umständen verharzt die ammoniakalische Lösung in wenigen Stunden. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett, reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung. Die Verbindung besitzt schwach saure Eigenschaften, ihre ammoniakalische Lösung liefert in der That mit den Lösungen der meisten Schwermetallsalze Fällungen. Das Silbersalz entspricht der Formel $C_{27}H_{29}O_9Ag$, liefert jedoch mit Jodäthyl keinen Ester, sondern die ursprüngliche Substanz. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erhält man aus der mehrfach erwähnten Verbindung eine zweite, neue, aus verdünntem Alkohol in Prismen krystallisirende Substanz, $C_{27}H_{28}O_8 + H_2O$, die beim Liegen an der Luft Wasser verliert, dann bei 142 bis 143° schmilzt und sich nicht mehr in verdünnten Alkalien löst. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{27}H_{30}O_9$ mit der zehnfachen Menge Kali auf 180 bis 210° findet eine tiefgreifende Spaltung statt; aus den Zersetzungsproducten konnten Verfasser nur normale Capronsäure und zwar in groſser Quantität, etwa 50 Proc. der ursprünglichen Substanz, isoliren. *Mio.*

G. Ciamician und P. Silber. Ueber Maclurin und Phloretin [1]. — In einer anderen Mittheilung über die Constitution des Cotoins [2] haben die Verfasser gezeigt, daſs dieser Körper bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auſser dem Diacetylderivat in geringen Mengen eine Verbindung liefert, welche die Zusammensetzung des Diacetylcotoins weniger ein Molekül Wasser aufweist und als das Acetat des Monomethyl-m-dioxy-β-phenylcumarins aufzufassen ist. Verfasser haben nun gefunden, daſs auch das Maclurin und das Phloretin mit Essigsäureanhydrid analoge Verbindungen liefern und zwar in besserer Ausbeute. Das *Maclurin* des Handels wurde sorgfältig gereinigt und für das erhaltene Product die von Hlasiwetz angegebenen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung gefunden. Das Maclurin wurde mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat am Rückfluſskühler erhitzt, nach Entfernen des überschüssigen Anhydrids durch Destillation im Vacuum wurde der Rückstand wiederholt mit heiſsem Wasser ausgelaugt, dann mit wenig Alkohol digerirt. Das zurückbleibende, graue, krystallinische Pulver liefert beim Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol weiſse, bei 181 bis 182° schmelzende Nadeln, die die Formel $C_{23}H_{18}O_{10}$, d. h. die Zusammensetzung eines Pentaacetylmaclurins weniger ein Molekül Wasser besitzen. Die neue Verbindung läſst sich durch Alkalien

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 118—127. — [2]) Dieser JB., S. 1828 ff.

leicht verseifen, indessen sind die hierbei entstehenden Producte selbst in einer Wasserstoffatmosphäre äufserst veränderlich. Auch beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure findet keine glatte Verseifung statt, so dafs die Reindarstellung der Verseifungsproducte den Verfassern nicht gelungen ist. Das *Phloretin* wurde nach der von H. Schiff angegebenen Methode aus dem Phloridzin dargestellt. Der genannte Forscher hat durch Acetylchlorid nur ein amorphes Diacetylphloretin erhalten. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat haben Verfasser eine bei 173° schmelzende Verbindung erhalten, welche die Zusammensetzung eines Tetraacetylphloretins weniger 1 Mol. Wasser aufweist, d. h. die Formel $C_{23}H_{20}O_8$ besitzt. Zur Darstellung dieses Condensationsproductes verfährt man ungefähr so, wie bei der Bereitung des oben erwähnten, aus dem Maclurin erhaltenen Körpers. Die bei 173° schmelzende Verbindung ist löslich in Aether, Essigäther, Aceton, Benzol und Essigsäure, nur schwierig in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit Jodwasserstoff erhält man einen bei 213° schmelzenden, in schwach gelben Nadeln krystallisirenden Körper, welchem die Formel $C_{17}H_{14}O_5$ zukommt; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat wird die bei 173° schmelzende Acetylverbindung regenerirt. Die Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$ ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser Petroleumäther, löslich; auch in Alkalien und in Alkalicarbonaten erfolgt Lösung; die wässerig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothbraun. *Mio.*

Helen Abbott Michael. Zur Constitution des Phloretins [1]. — Hugo Schiff hat das Phloretin als einen Aether der Phloretinsäure und des Phloroglucins aufgefafst. Da diese Vorstellung der Constitution in Widerspruch mit den lediglich phenolartigen Eigenschaften des Phloretins steht, so hat der Verfasser das Studium des Körpers wieder aufgenommen. Durch Erhitzen des Phloretins mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid zum Kochen erhält man einen Körper (farblose Nadeln) vom Schmelzp. 93,5 bis 94,5°, welcher in Eisessig, Aceton, Benzol, Essigäther und Chloroform löslich, in Ligroin und kaltem Aether unlöslich ist. Zu Folge seiner Analyse und der Acetylbestimmung nach Herzig stellt die Substanz ein *Triacetylphloretin*, $C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$, dar; durch Verseifung mit Kalilauge wird sie in Phloretin zurückverwandelt. Bei der Acetylirung des Phloretins unter Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat oder von Zinntetrachlorid oder

---

[1]) Ber. 27, 2686—2689.

nach Schiff vermittelst Essigsäureanhydrid ohne Wasserentziehungsmittel entsteht immer das Triacetylderivat vom Schmelzp. 94°. Demnach enthält das Phloretin nicht zwei, sondern mindestens drei Hydroxylgruppen. Bei längerem Erhitzen von Phloretin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein Körper, weifse Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°, von noch nicht näher bestimmter Constitution. Das gleiche Product bildet sich aus Triacetylphloretin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Nach Verfasser ist das Phloretin kein oxydartiger Körper, sondern der Phloroglucinester der Phloretinsäure von der Constitution $(OH)_2.C_6H_3.O.CO.C_2H_4.C_6H_4.OH$. *Min.*

E. Merck. Ueber Quassol. [Ein Begleiter des Quassins [1].] — Das *Quassol* wird aus dem Rohquassin mit Aether extrahirt. Es krystallisirt in weifsen Blättchen, ist in Aether und Chloroform ziemlich löslich, in kaltem Alkohol wenig löslich, in Wasser unlöslich. Schmelzp. 149 bis 151°. $[\alpha]_D = -42,6^0$ (in Aether und Chloroform bestimmt); — 46° (in Chloroform allein bestimmt). In alkoholischer Lösung giebt Eisenchlorid schwache Gelbfärbung, concentrirte Salpetersäure scheint ohne Einwirkung zu sein; rauchende Salpetersäure löst das Quassol auf. In Chloroform gelöst, giebt es mit concentrirter Schwefelsäure eine schön burgunderrothe Färbung. Es unterscheidet sich vom Quassin durch seine Geschmacklosigkeit. Die Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{40}H_{70}O + H_2O$. Doch genügt auch das nächst höhere, sowie das nächst niedrigere Homologe den bei der Analyse erhaltenen Daten. *Min.*

J. Herzig. Studien über Quercetin und seine Derivate X. [2]. — Das Quercitrin zersetzt sich nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{14}O_6}.$$

Dibromquercetin, $C_{15}H_8O_7Br_2$, ist höchst wahrscheinlich die bisher als Tribromquercetin angesprochene Verbindung vom Schmelzp. 233 bis 235°. — *Dibromtetraäthylquercetin*, $C_{23}H_{24}O_7Br_2$, entsteht durch Behandeln von Tetraäthylquercetin mit Brom in Eisessiglösung in der Kälte, krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 169 bis 173° und ist sehr beständig gegen Alkalien. Dem Quercetin kommt wahrscheinlich die Constitutionsformel I

---

[1]) Bericht über das Jahr 1894, S. 19—20; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 435. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 683—699.

zu; das Rhamnetin kann dann nur entweder nach Schema II oder III constituirt sein.

```
            CH   O          CH COH
          /  \ /  \       /      \
     HOC/    \C/   \C—C<          >COH
I.      |     |     |     \      /
     HC \    /C\   /C.OH    CH CH
          \/     \/
         COH    CO

            CH   O          CH COH
          /  \ /  \       /      \
   CH3OC/    \C/   \C—C<          >COH
II.     |     |     |     \      /
     HC \    /C\   /COH     CH CH
          \/     \/
         COH    CO

            CH   O          CH COH
          /  \ /  \       /      \
     HOC/    \C/   \C—C<          >COH
III.    |     |     |     \      /
     HC \    /C\   /COCH3   CH CH
          \/     \/
         COH    CO
```

Min.

Guido Goldschmiedt und Franz v. Hemmelmayr. Ueber das Scoparin. II[1]). — Durch Kochen von Scoparin mit einem grofsen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat entsteht ein *Hexaacetylderivat*, welches schöne, weifse, monoklin hemimorphe Krystalle bildet, bei 242° zu sintern anfängt und zwischen 255 bis 256° unter Zersetzung schmilzt. *Hexabenzoylscoparin* bildet sich durch Erhitzen von Scoparin mit Benzoësäureanhydrid und Natriumbenzoat im Oelbade auf 190° und Behandeln des Reactionsproductes mit 2 Proc. Natronlauge. Hellgelbes Pulver vom Schmelzp. 148 bis 150°. *Monoäthylscoparin*, $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$, bildet sich beim Kochen von Scoparin mit Aetzkali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 272° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol, leichter in kochendem Eisessig. *Pentaacetyläthylscoparin* bildet sich durch Kochen von Aethylscoparin mit einem grofsen Ueberschufs von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat. Es krystallisirt aus Alkohol in zarten, weifsen Nädelchen, sintert bei 120° und schmilzt bei 140 bis 141°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Holzgeist, sehr schwer löslich in Petroleumäther und in Aether. *Monomethylscoparin* (?) bildet sich durch Kochen von Scoparin mit Aetzkali und Jodmethyl in methyl-

[1]) Monatsh. Chem. 15, 316—361.

alkoholischer Lösung. Rhombische Blättchen. Fängt bei 175° zu sintern an, ist bei 185° geschmolzen, um dann wieder fest zu werden und bei 252 bis 253° abermals zu schmelzen. — Durch Kochen von Scoparin (10 g) mit einer 6- bis 7 proc. Kaliumhydroxydlösung (120 ccm) entsteht *Acetovanillon*, $C_9H_{10}O_3$ $= C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{O}CH_3).\overset{4}{C}O.CH_3$, welches aus Wasser in gelblichen, glasglänzenden, kurzen Prismen krystallisirt. Schmelzp. 115°, Siedep. ca. 300°. Leicht löslich in heifsem Wasser, flüchtig mit Wasserdampf. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung und liefert beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure. Das *Acetylderivat*, $C_9H_9O_3(C_2H_3O)$, entsteht durch Kochen des Acetovanillons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bildet schöne, weifse Nädelchen vom Schmelzp. 57 bis 58° und ist sehr leicht löslich in Alkohol. Das *Hydrazon*, $C_9H_{10}O_2(N_2HC_6H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 125°. — Bei höherer Concentration der Kalilauge oder bei längerer Dauer der Einwirkung konnten Verfasser in den Spaltungsproducten des Scoparins geringe Mengen von Phloroglucin und Vanillinsäure (Schmelzp. 208°) nachweisen. Bei der Einwirkung verdünnter Kalilauge spaltet sich aus dem Scoparin Ameisensäure neben anderen flüchtigen Säuren ab. Das Scoparin enthält eine Methoxylgruppe und sechs Hydroxylgruppen. Eine Hydroxylgruppe und die Methoxylgruppe gehören einem Benzolkern an, welcher mit dem Reste des Moleküls durch C-Bindung im Sinne der Formel I verknüpft ist. Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylscoparin bildet sich Aethylvanillinsäure vom Schmelzp. 193° neben geringen Mengen von Aethylacetovanillon. Dem Aethylscoparin ist daher die Formel II zuzusprechen.

I. Benzolring mit OH; H_3CO; $-C_{18}H_8O_3(OH)_5$

II. Benzolring mit OC_2H_5; H_3CO; $-C_{18}H_8O_3(OH)_5$

Der Rest $-C_{18}H_8O_3(OH)_5$ enthält eine bei der Behandlung mit Kalihydrat Phloroglucin liefernde Atomgruppe. Beim Kochen von Scoparin mit verdünnten Mineralsäuren entsteht der Körper $C_{20}H_{16}O_8 + 1^1/_2 H_2O$, welcher bei der Behandlung mit Kalilauge Acetovanillon und Phloroglucin liefert. Scoparin verliert beim Schmelzen $3^1/_2$ Mol., Aethylscoparin 3 Mol. Wasser. Phenylhydrazin wird von Scoparin addirt zu einer Verbindung, die bei 125° ihr gesammtes Phenylhydrazin wieder verliert. Beim Erhitzen von Scoparin über freiem Feuer oder beim Behandeln mit

Hydroxylamin wurden nur amorphe Reactionsproducte erhalten. Mit HCl, HBr und Brom liefert Scoparin additionelle, sehr leicht zersetzliche Verbindungen. Scoparin färbt Thonerdebeizen gelb an, die Färbungen sind aber wenig intensiv. Das reine Scoparin erwies sich bei Thierversuchen als absolut unwirksam. *Min.*

E. Paternò und F. Crosa. Untersuchungen über das Sordidin [1]. — Das von Paternò im Jahre 1876 in *Zeora sordida* entdeckte Sordidin, $C_{13}H_{10}O_8$, haben Verfasser neuerdings auch in *Zeora sulphurea* aufgefunden und in einer Menge von 25 g in reinem Zustande dargestellt und untersucht. Der Aetherextract von *Zeora sulphurea* ist ein Gemisch von Usninsäure und der Substanz $C_{27}H_{30}O_9$ [2]) mit Sordidin und Rangiformsäure. Der Extract wird in siedendem Benzol gelöst, das beim Erkalten Auskrystallisirende abgesogen, ein Theil des Benzols abdestillirt und die nun erfolgende zweite Krystallisation mit der ersten vereinigt, mit Schwefelkohlenstoff behandelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Für das so erhaltene *Sordidin* wurde durch erneuerte Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{13}H_{10}O_8$ bestätigt. Die Krystalle des Sordidins gehören dem monoklinen System an, es schmilzt bei 210°, ist optisch inactiv, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, löslich in Aceton, Benzin, Essigäther, concentrirter und rauchender Schwefelsäure. Kali- und Natronlauge lösen es unter Zersetzung. Aus Lösungen in verdünnter wässerig-alkoholischer Alkalilauge wird nach dem Kochen durch Säuren eine weifse Substanz vom Schmelzp. 183 bis 184° erhalten, welche auch beim Kochen in Sodalösung neben unverändertem Sordidin in kleiner Menge erhalten wird. Die Oxydation des Sordidins mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure ergab keine fafsbaren Resultate, ebenso wenig die Kalischmelze; Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Brom blieben ohne Einwirkung, PCl_5 verharzt die Substanz. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein einer OCH_3-Gruppe im Sordidin, dessen Formel man daher in $C_{12}H_7O_7(OCH_3)$ auflösen kann. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird das Sordidin in ein *trimolekulares Polymeres*, $(C_{13}H_{10}O_8)_3$, Schmelzp. 237°, übergeführt, das in Alkohol auch in der Hitze fast unlöslich ist. Dieses Polymere bildet sich wahrscheinlich zum Theil auch bei der Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf Sordidin und verhindert so die Reindarstellung

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 256—261; Gazz. chim. ital. 24, II, 325—335. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 1836 f.

der hierbei als Hauptproducte sich bildenden Acetyl- und Benzoylderivate des Sordidins. Bei der Reduction des Sordidins mit Natriumamalgam wurde eine Substanz erhalten, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel $C_{15}H_{12}O_9$ hinwies. Bei halbstündigem Erwärmen von Sordidin mit einer concentrirten Lösung von Natriumalkoholat entstand ein Körper von der Formel $(C_{13}H_{14}O_8)_3$, also ein Polymeres des Anlagerungsproductes von 4 H-Atomen an Sordidin. Diese Substanz, welche sehr löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure ist und durch Krystallisation aus 50 proc. Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 183° erhalten wird, ist eine ausgesprochene Säure, es gelang jedoch nicht, charakteristische Säurederivate darzustellen. — Das wesentlichste Resultat dieser Untersuchungen, welche fortgesetzt werden sollen, sehen Verfasser in dem Nachweis einer Methoxyl- und einer Hydroxylgruppe im Sordidin. *Schr.*

Farbstoffe unbekannter Constitution.

C. Schall. Ueber Brasilin [Tetramethyläther, Alkylirung und Reduction desselben [1])]. — *Tetramethylbrasilin*, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$, bildet sich durch Erhitzen einer Benzollösung des Brasilintrimethyläthers mit metallischem Natrium im Rohr auf 120°, Entfernen des nicht angegriffenen Natriums und nochmaliges Erwärmen auf 120° nach Jodmethylzusatz. Weifse Blättchen aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 138 bis 139,5°. Geht durch Schmelzung und rasches Abkühlen in eine amorphe Modification vom Schmelzp. 66 bis 69° über, welche sich gegen 78° in die krystallinische umwandelt. Der Tetramethyläther färbt sich mit verdünnter Salpetersäure beim Erwärmen nur roth; löst sich beim Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr aus. War nicht mehr zu acetyliren. Läfst man bei der Darstellung Jodäthyl an Stelle von Jodmethyl auf Brasilintrimethyläther einwirken, so erhält man *Monomethyltriäthylbrasilin*, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)(OC_2H_5)_3$, welches aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 149° krystallisirt. — *Trimethylbrasilin*, $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$, entsteht als Hauptproduct bei den vom Verfasser und Dralle für den Tetramethyläther angegebenen Darstellungsmethoden, bei welchen Alkohol zur Verwendung gelangt. Zeigt

---

[1]) Ber. 27, 524—530.

im Schmelzpunkt und zum Theil im Verhalten grofse Aehnlichkeit mit dem Tetramethyläther und liefert ein *Acetylderivat*, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$, welches aus Alkohol bei 172 bis 173° (amorph bei 80 bis 90°) schmilzt. — *Dimethylbrasilin*, $C_{16}H_{12}O_5(CH_3)_2$. Von dieser nicht umkrystallisirbaren Verbindung gelang es nur, ein umkrystallisirbares Acetylderivat darzustellen. Sintert bei 75 bis 80°, schmilzt bei 90 bis 91° und geht bei 120° mittelst Jodmethyl und Natriumalkoholat in den Trimethyläther über. — *Monomethylbrasilin*, $C_{16}H_{13}O_5(CH_3)$, wird als gelbliche Masse erhalten, wenn man das entsprechende Brasileïnderivat mit Zinkstaub reducirt. Dieses Brasileïnderivat erhält man durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf den Brasilintrimethyläther bei 150°. Die Alkylirung der vier Brasilinhydroxyle ist somit der Reihe nach durchgeführt. — Das Tribrombrasilin giebt einen *Trimethyläther*, $C_{16}H_8Br_3O_2(OCH_3)_3$, vom Schmelzp. 109 bis 112°, dessen *Monacetylderivat*, $C_{16}H_7Br_3O(OCH_3)_3(OCOCH_3)$, bei 179 bis 180° schmilzt. Verfasser stellte auch *Mono-* und *Diacetyldibrombrasilin* dar; ersteres schmilzt bei 170°, letzteres bei 249°. Von dem früher erhaltenen Oxydationsproduct des Brasilins [1]) wurde ferner eine bei 205 bis 206° glatt schmelzende, weifse *Dibenzoylverbindung*, $C_9H_4O_4(COC_6H_5)_2$, dargestellt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) auf Brasilin bei 200° unter Phosphorzusatz erhält man ein Oel von paraffinartigem Geruch, welches sich in drei Fractionen: 155 bis 165°, 170 bis 175° und 180 bis 185° zerlegen läfst, denen die Formeln C_9H_{16}, $C_{10}H_{18}$, $C_{11}H_{20}$ zukommen. Für das dem Tetramethyläther entsprechende Brasilin sind nach den bisherigen Untersuchungen folgende Formeln möglich:

OH (Benzolring, HO) $\cdot C_{10}H_9O(OH)_2$ oder O (Ring, HO) $\cdot C_{10}H_9(OH)_3$.

Von den vier Hydroxylen ist eins verschieden im Verhalten gegenüber den drei anderen. Ob dasselbe einer Alkoholgruppe angehört, oder vielleicht einer ursprünglichen Ketongruppe durch tautomere Umlagerung seine Entstehung verdankt, müssen weitere Untersuchungen lehren. *Min.*

J. Herzig. Ueber Brasilin und Hämatoxylin [2]). — *Monoacetyltrimethylbrasilin*, $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(C_2H_3O)$, entsteht aus dem

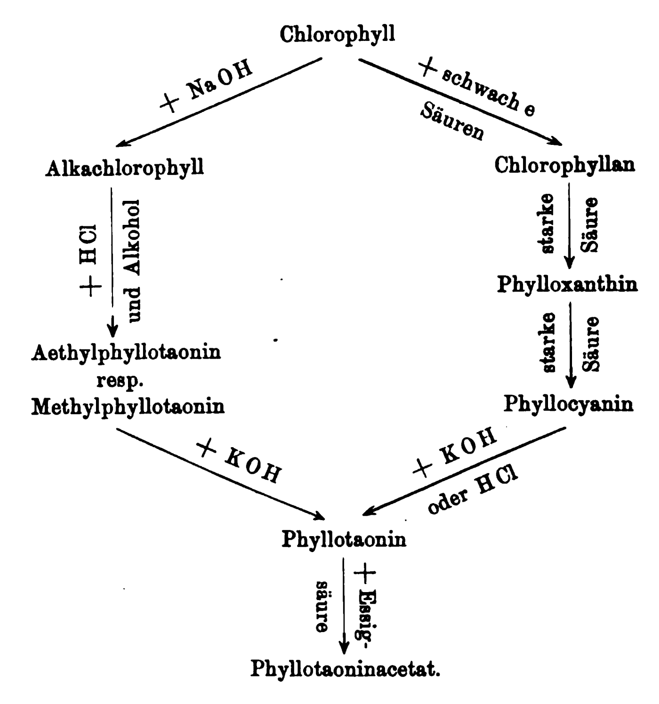
[1]) Ber. 25, 19; JB. f. 1892, S. 1510 ff. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 139—146.

Aether durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Derbe Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 172 bis 174°. *Brasilintetramethyläther*, $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$, bildet sich durch Erwärmen des Trimethylbrasilins mit festem Kali, Alkohol und Jodmethyl auf dem Wasserbade. Schöne, weifse Blättchen aus Alkohol vom Schmelzp. 137 bis 138°. — *Tetramethylhämatoxylin*, $C_{16}H_{10}O_6(CH_3)_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140°. Liefert durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Monoacetyltetramethylhämatoxylin*, $C_{16}H_9O_6(CH_3)_4(C_2H_3O)$, welches aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 180° krystallisirt. *Pentamethylhämatoxylin*, $C_{16}H_9O_6(CH_3)_5$, wird aus dem Tetramethyläther dargestellt, ist schwer löslich in Alkohol und scheidet sich daraus in compacten, plattenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 144 bis 147° aus. *Min.*

E. Schunck und L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls [1]). — Die Kenntnifs des Chlorophylls ist bis jetzt trotz der sehr grofsen Literatur über dasselbe (Pringsheim, Tschirch, Hansen u. a.) eine sehr dürftige. Eine der umstrittenen Fragen ist, ob das Chlorophyll durch Alkalien modificirt wird oder nicht, eine Frage, welche Verfasser durch Vergleich der Spaltungsproducte lösten, die beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische und in eine alkalische Chlorophylllösung auftreten. Diese Spaltungsproducte sind verschieden, und wird daher Chlorophyll thatsächlich durch Alkalien angegriffen; die Einwirkung der letzteren besteht jedoch nicht lediglich in der Abspaltung von Fettsäureestern des grünen Farbstoffes. Wie aus der Uebersicht der Spaltungsvorgänge auf der folgenden Seite ersichtlich ist, kommt man zu demselben Endproduct, dem *Phyllotaonin*, $C_{40}H_{38}O_5N_6.OH$ (schuppenförmige Krystalle, im reflectirten Lichte stahlblau, im durchfallenden undurchsichtig; leicht löslich in siedendem Alkohol, siedendem Aether; löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Anilin, löslich in Essigsäure mit violetter Farbe; Absorptionsspectrum der Essigsäurelösung, zum Unterschied von dem Phyllocyanin, von dem der ätherischen Lösung sehr verschieden; besitzt sauren Charakter), ob man Chlorophyll zuerst mit Säuren und darauf das erhaltene Spaltungsproduct mit Alkali, oder ob man Chlorophyll zuerst mit Alkali und danach mit Säuren behandelt. In letzterem Falle wird eine Spaltungsphase übersprungen:

---

[1]) Ann. Chem. **278**, 329—345.



An dem Satze Hansen's, dafs der Fremy'sche Spaltungsversuch des Chlorophylls mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung nicht zwei neue Farbstoffe, sondern nur eine unvollkommene Trennung des in der gewöhnlichen Chlorophylllösung vorhandenen grünen und gelben Farbstoffs ergeben habe, ist richtig, dafs die gelbe ätherische Schicht den präexistirenden gelben Farbstoff (Carotin, Erythrophyll) enthält; sie enthält aber noch eine zweite gelb gefärbte Substanz, nämlich ein Spaltungsproduct des Chlorophylls, das *Phylloxanthin*, einen dunkelgrünen, fast schwarzen Körper, der sich gegen 160° zersetzt, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform leicht löslich ist und mit Zinkacetat keine Doppelverbindung bildet. Das Absorptionsspectrum des Phylloxanthins ist dem des Phyllocyanins sehr ähnlich. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Chlorophylllösung wird zunächst Chlorophyll in *Chlorophyllan* (?) (Hoppe-Seyler; Tschirch) umgewandelt, dieses in *Phylloxanthin* gespalten, dieses dann durch die weitere Einwirkung von Säuren zu einem fettigen Körper (wahrscheinlich Fettsäure oder Fettsäureester) und *Phyllocyanin* hydrolysirt. Das *Phyllocyanin* bildet

Kryställchen aus Essigsäure vom Zersetzungsp. 160 bis 180°; löst sich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und Chloroform; ferner löst es sich als Salz in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, giebt Doppelsalze, z. B. *Phyllocyaninkupferacetat*, $C_{68}H_{71}O_{17}N_5Cu_2$. Beim Eindampfen des Phyllocyanins mit Salzsäure oder Behandeln mit Alkali entsteht schliefslich *Phyllotaonin* (s. o.). — Kocht man Gras zwei Stunden lang mit alkoholischem Natron und leitet in die filtrirte Chlorophylllösung Chlorwasserstoff kurze Zeit ein, so schlägt die grüne Lösung über grünlichgelb in purpurn um, es scheiden sich Nadelsterne (im reflectirten Licht purpurfarbig, im durchfallenden braun) ab, welche nach der Reinigung mittelst Chloroform und Alkohol bei Anwendung von Methylalkohol *Methylphyllotaonin*, $C_{40}H_{38}O_5N_6(OCH_3)$ (Schmelzp. ca. 210°, Nadeln, löslich in Chloroform, Benzol verdünnte Lösungen nelkenfarbig), bei Anwendung von Aethylalkohol *Aethylphyllotaonin*, $C_{40}H_{38}O_5N_6(OC_2H_5)$ (Nadeln aus Chloroform-Alkohol), sind. Beide Verbindungen werden von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, wohl aber, besonders beim Erhitzen, mit alkoholischer Alkalilauge verseift, worauf aus der dunkelgrünen, halbkrystallinischen Natriumverbindung das *Phyllotaonin* (s. o.) mittelst Essigsäure gefällt wird. Ueber die Natur des Chlorophylls läfst sich aus den bis jetzt gesammelten Erfahrungen noch keine Vermuthung aussprechen, und mufs zur Aufklärung des Baues des Chlorophyllmoleküls wohl vor allem die analytische Methode (stufenweiser Abbau) walten. *Min.*

E. Schunck. Beiträge zur Chemie des Chlorophylls V.[1]). — Die Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]) beschäftigt sich damit, die Zusammensetzung einiger Chlorophyllderivate zu ermitteln. *Phyllocyanin-Kupferacetat* ist nach der Formel $C_{68}H_{71}N_5O_{17}Cu_2$ zusammengesetzt. Die Analysen des *Phyllotaonins*, des *Methylphyllotaonins*, *Aethylphyllotaonins* und *Acetylphyllotaonins* lassen je mehrere Formeln zu und zwar Phyllotaonin die Formeln $C_{20}H_{19}N_3O_2(OH)$, $C_{40}H_{38}N_6O_5(OH)$, $C_{41}H_{41}N_6O_5(OH)$, Methylphyllotaonin: $C_{20}H_{19}N_3O_2(OCH_3)$, $C_{40}H_{38}N_6O_5(OCH_3)$, $C_{41}H_{41}N_6O_5(OCH_3)$, Aethylphyllotaonin und Acetylphyllotaonin je die analogen Formeln. *Ld.*

A. Étard. Ueber die Gegenwart mehrerer Chlorophyllarten in derselben Pflanzenspecies[3]). — Aus den mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol dargestellten Extracten von *Medicago*

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 351—356. — [2]) Vergl. den vorangehenden Auszug. — [3]) Compt. rend. 119, 289—291.

sativa hat Étard vier verschiedene *Chlorophylle* dargestellt. Eins derselben, welches *α-Medicagophyll* genannt wird, entstammt dem Schwefelkohlenstoffextracte, es ist amorph, enthält nur 0,88 Proc. Asche und ist nach der Formel $C_{23}H_{46}NO_4$ zusammengesetzt. *Ld.*

G. Darier. Ueber Chrysin [1]. — Das Chrysin wurde nach den Angaben von Piccard dargestellt und in einer Ausbeute von 2,5 bis 3 g aus 1000 g Pappelknospen erhalten. Chrysin enthält wahrscheinlich einen Pyronring, da es nicht gelingt, dasselbe in ein Phenylhydrazon oder ein Acetoxim überzuführen. Verfasser erhielt die *Acetylverbindung des Tectochrysins*, $C_{15}H_8O_2(OCH_3)(O.COCH_3)$, welche bei 148° schmilzt und mit dem von Kostanecki beschriebenen *Acetylchrysinmethyläther* übereinstimmt. Durch Kochen von Chrysin mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. entsteht *Dinitrochrysin*, $C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$, welches aus Alkohol in rosenrothen Blättchen vom Schmelzp. 272° krystallisirt. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Das *Diacetyldinitrochrysin*, $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(OCOCH_3)_2$, krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 229° und ist in Alkohol unlöslich. Dinitrochrysin liefert folgende Salze: $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(OK)_2 + H_2O$ und $C_{15}H_6O_2(NO_2)_2O_2Ca$. Das Chrysin enthält demnach zwei Hydroxyle. *Min.*

G. Darier. Ueber Dinitrochrysin [2]. — Das vom Verfasser untersuchte Dinitrochrysin (s. o.) ist wahrscheinlich identisch mit dem von Piccard früher beschriebenen Nitrochrysin, welches Verfasser früher irrthümlich als Mononitrochrysin angesehen hatte. *Min.*

R. Kobert. Ist die Wandflechte giftig und was enthält sie? [3]. — Die Wandflechte, Physica parietina Körb., sive Parmelia parietina Ac. ist ungiftig. Dies gilt auch von dem daraus mit Benzol extrahirten Farbstoff. (Bearbeitet von Lilienthal.) Derselbe wird *Chrysophyscin* genannt. Er ist ein Dioxyanthrachinon, und nicht Chrysophansäure oder Methyldioxyanthrachinon. Der Farbstoff ist nicht, wie Bolley glaubte, Vulpinsäure, welche Verfasser untersucht und für giftig befunden hat. *Mg.*

H. P. Wells in New York. Verfahren zur Herstellung eines festen Farbstoffs aus Blauholzextract. D. R.-P. 76507 [4]. — Flüssiges Blauholzextract von 1,255 spec. Gew. wird bei etwa 60° mit einer Lösung von Alkalinitrit behandelt, bis die Gasentwickelung nach-

[1] Ber. 27, 21—22. — [2] Daselbst, S. 1045. — [3] Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 48, 30 38; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 471—472. — [4] Patentbl. 15, 749.

gelassen hat und die Mischung so weit verdampft ist, um beim Abkühlen fest zu werden. *Sd.*

O. Hammarsten. Zur Kenntnifs der Lebergalle des Menschen [1]). — Die Lebergalle des Menschen enthält nur *Bilirubin*, Biliverdin bildet sich erst aufserhalb des Körpers. In den meisten Fällen wurde noch ein Urobilinfarbstoff nachgewiesen, aufserdem 2- bis 14 mal so viel Glycocholsäure als Taurocholsäure und in reichlicher Menge echtes Mucin. Die Blasengalle ist 5- bis 8 mal so concentrirt als die Lebergalle, bis auf den Chlornatriumgehalt. *Mg.*

Archibald E. Garrod. Beitrag zum Studium des gelben Harnfarbstoffes [2]). — Die früher meist auf spectroskopischem Wege im normalen Harn nachgewiesenen Farbstoffe Urobilin und Hämatoporphyrin kommen darin in so geringen Mengen vor, dafs zur Erklärung der Farbentiefe die Gegenwart eines optisch nicht charakterisirten gelben Stoffes in gröfserer Menge anzunehmen ist. Gestützt auf Arbeiten von Tichborne, Tudichum und Schunck hat Verfasser einen solchen aus dem Harn nach folgendem, ohne Anwendung von Mineralsäuren und Metallfällungen durchführbarem, in vier Stufen gegliedertem Verfahren gewonnen: 1. Der Harn wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und filtrirt; Urobilin bleibt im Niederschlag. 2. Der Farbstoff wurde — unter merklichen Verlusten allerdings — der Salzlösung mit absolutem Aethylalkohol entzogen und bei wiederholter Behandlung mit Wasser, Ammoniumsulfat und Alkohol gereinigt. Harnstoff und andere krystallisirbare Körper werden bei dieser Behandlung entfernt. 3. Die unter Ammoniakzusatz zur Trockne verdampfte Masse giebt an Essigäther indoxylschwefelsaure Salze ab; endlich fällt 4. Aether aus der wasserfreien alkoholischen Lösung den amorphen Farbstoff. Derselbe ist jetzt schwerer in Alkohol löslich, als Anfangs, und giebt kein Absorptionsspectrum; Spuren von Eisen und Harnstoff sind als Verunreinigungen anzusehen. Mit Kalihydrat erhitzt, liefert der Körper reichliche Ammoniakmengen, er ist in Wasser sehr leicht, mäfsig in Essigäther, Amylalkohol und Aceton löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol; in der Kälte geruchlos. Die wässerige oder alkoholische Lösung reagirt auf Lackmus amphoter und zeigt je nach der Verdünnung die Stufenfolge der gelben und braunen Farben. Mit Chlorzink und Ammoniak zeigt die Lösung keine Fluorescenz,

---

[1]) Centralbl. f. med. Wissensch. 32, 228—230; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 910—911. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 55, 394—407.

mit etwas Ammoniak versetzt, ist die wässerige Lösung haltbar, ohne solches wird sie tiefer braun, wie dies schon Tudichum für Urochrom angiebt. Alkalien vertiefen den braunen Farbenton nur wenig, gröfsere Mengen von Mineralsäuren machen ihn röthlichbraun. Zink und Salzsäure entfärbt die Lösung, wie bekanntlich auch Harn; Wasserstoffsuperoxyd stellt die Farbe nicht wieder her. Warme Salpetersäure und Ammoniak rufen die Farbenerscheinungen der sogenannten Xanthoproteïnreaction hervor; Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure liefern ganz gleichmäfsig — Abwesenheit von Indigo vorausgesetzt — nach dem Verdampfen einen schwärzlichen Rückstand, welcher nach dem Ausziehen mit Wasser an kochenden Alkohol eine beim Erkalten pulverförmig ausfallende, amorphe, schwarze Substanz von den Eigenschaften des Uromelanins von Tudichum abgiebt. Die Lösungen des Farbstoffes werden gefällt durch Bleiacetat, Silbernitrat, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure. Essigsaures Quecksilberoxyd giebt ebenfalls einen Niederschlag, aus dem indessen der Farbstoff nicht ohne sichtliche Veränderung wieder abgeschieden werden kann, das Oxydulsalz liefert keine Fällung. Krystalle von Harnsäure aus Lösungen mit diesem „*Urochrom*“ zeigen dieselbe Färbung und auffallende — wetzsteinartige — Form, wie sie an Ausscheidungen aus Harn beobachtet werden. Verfasser betrachtet die beschriebene Substanz als im Wesentlichen identisch mit dem von Tudichum u. a. als Urochrom beschriebenen Körper und als chemisch einheitlich, jedoch für reiner als die früher beschriebenen Zubereitungen aus Metallfällungen, welche weniger vor Veränderungen während der Arbeit bewahrt werden konnten. *Kw.*

A. Eichholz. Urobilin [1]). — *Urobilin* bildet sich aus dem Chromogen des Harns durch Säuren oder Ammoniak. Dasselbe wird aus dem durch Ammoniumsulfat im Harn erzeugten Niederschlag durch Alkohol extrahirt. Aus Fieberharnen bei Scharlach oder Typhus wird ein von Urobilin verschiedener Körper erhalten. Das *Hydrobilirubin* von Maly ist ein Reductionsproduct des Bilirubins. Durch Natriumamalgam erhält man aus ihm Urobilin und Urobilinogen. Aus Hämatin wird durch Reduction mit Zink und Salzsäure ein mit dem Urobilin nicht identisches, so doch äufserst ähnliches Product erhalten. *Mg.*

F. Held. Zur chemischen Charakteristik des Samenmantels

---

[1]) Journ. of physiol. 14, 356; Ref.: Centralbl. f. Physiologie 8, 46—47; Chem. Centr. 65, I, 1160—1161.

„Macis“ der Myristicaarten [1]). — Die Bombaymacis enthält einen gelbrothen, harzigen Farbstoff, welcher nicht rein zu gewinnen, jedoch als Oxydationsproduct einer gelblichweifsen Substanz anzusehen ist, die aus der Macis mit Benzol erhalten wurde. Der Farbstoff ist ein Phenolabkömmling, er liefert bei der Kalischmelze Hydrochinon und Brenzcatechin, bei der Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure und Oxalsäure und absorbirt wie Pyrogallol in alkalischer Lösung Sauerstoff. Er scheint die Formel $C_{29}H_{38}O_7$ zu besitzen, der gelblich gefärbte Körper die Formel $C_{29}H_{42}O_5$. *Mg.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Farbstoffe und andere Substanzen, enthalten im Mang-Koudu [2]). — Dieser Farbstoff, der auch oung-Koudou und jong-Koutong genannt wird, stammt von der Wurzelrinde von Morinda umbellata und wird in Java benutzt, um bei Calicodrucken starkes Roth zu erhalten. Extrahirt man Mang-Koudu mit einer Lösung von schwefliger Säure, so erhält man Morindon, Chlororubin und eine kleine Menge einer Mischung gelber Substanzen. Das *Morindon* hat alle die von Thorpe, Greenall und Smith angegebenen Eigenschaften, mit Ausnahme der Farbe der alkalischen Flüssigkeit. Dafs dieses Morindon ein Trioxymethylanthrachinon ist, bestätigt die Ueberführung in die Triacetylverbindung $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, die citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 222° bildet. Es ist ferner das Morindon höchstwahrscheinlich ein β-Methylanthracenderivat. Da die Menge der gelben Substanzen beim Extrahiren der Wurzeln mit verdünnter Lösung von schwefliger Säure nur gering war, so wurden dieselben mit Alkohol ausgezogen. Die hierbei gewonnenen Substanzen sind folgende: 1. *Morindin*, das Glycosid vom Morindon, identisch mit dem von Thorpe, Greenall und Smith aus Morinda citrifolia erhaltenen Producte. 2. Eine in orangerothen Nadeln krystallisirende *Substanz* von der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ und dem Schmelzp. 258°. Dieselbe löst sich in Alkali mit orangerother Färbung, während Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung liefert. Gegen Zinkstaub in alkalischer Lösung verhält sie sich wie ein Anthrachinon, es scheint keine Methoxylgruppen zu enthalten und dürfte vermuthlich ein Derivat vom Dimethylanthracen sein. Die *Acetylverbindung* krystallisirt in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130°. 3. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{10}O_5$, citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 198 bis 199°,

---

[1]) Vierteljahrsschr. über d. Fortschritte Chem. Nahrungsm. 8, 230; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 428—429. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 851—869.

löst sich in Alkalien mit orangerother Farbe; die Lösung wird beim Kochen rothbraun und enthält das Alkalisalz einer neuen Substanz, die in rothen Blättchen vom Schmelzp. 201° krystallisirt. 4. Ein *Körper* von der Formel $C_{16}H_{12}O_5$, der den gröfsten Theil der gelben Substanzen ausmacht. Diese Verbindung bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 171 bis 173° und giebt ein *Ammoniumsalz*, $C_{16}H_{11}O_5NH_4$, das aus scharlachrothen Nadeln besteht. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht wahrscheinlich β-Methylanthracen. Der Körper $C_{16}H_{12}O_5$ enthält eine Methoxylgruppe, sein *Diacetat*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 148°, er scheint demnach ein Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinons zu sein. 5. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{15}H_{10}O_4$, welche gelbe Nadeln vom Schmelzp. 269° bildet und ein *Diacetat*, $C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$, vom Schmelzp. 165 bis 167° liefert. Es scheint in dieser Verbindung $C_{15}H_{10}O_4$ ein Dioxymethylanthrachinon vorzuliegen, was mit dem von Marchlewski dargestellten identisch ist. 6. Eine *Substanz* von Formel $C_{16}H_{10}O_5$. Kleine orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 208°, durch Krystallform und geringe Löslichkeit sich von der oben erwähnten Verbindung $C_{16}H_{10}O_5$ unterscheidend. In verdünnten Alkalien löst sich der Körper zu einer orangerothen Flüssigkeit. Kocht man die stark alkalische Lösung und neutralisirt dann, so erhält man Nadeln, die dem Alizarin gleichen und bei 218° schmelzen. 7. Eine nicht analysirte, in geringer Menge auftretende Substanz, die in orangerothen Nadeln krystallisirt und bei 282° schmilzt. 8. Ein *Körper* von der Formel $C_{18}H_{28}O$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°, ist in den Wurzeln nur in sehr geringer Menge enthalten. ***Rubichlorsäure*** wurde als braune syrupöse Masse erhalten, die beim Kochen mit Säuren die charakteristische grüne Fällung von Chlororubin liefert. Aufserdem enthält Mang-Koudu noch eine beträchtliche Menge freier Säure, deren Natur nicht näher ermittelt werden konnte. Rohrzucker konnte nicht in der Wurzel gefunden werden, in diesem Punkte unterscheidet sich die Wurzel von derjenigen des Krapps. *Tr.*

H. Molisch. Phycoerythrin, seine Krystallisirbarkeit und chemische Natur [1]. — Verfasser beobachtete das Vorkommen von *Phycoerythrin*, dem rothen, die Färbung der Florideen verursachenden Farbstoff, in den Zellen der Alge Nitrophyllum punctatum, in deren abgestorbenen Zweigen Verfasser den Farbstoff in carmoisinrothen, hexagonalen Prismen vorfand. Man gewinnt

[1] Apoth.-Zeitg. 9, 920—921; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 159.

das Phycoerythrin aus der Alge in der Weise, dafs man die Alge 24 Stunden im Dunkeln mit Wasser übergossen stehen läfst, wodurch sie abstirbt und den Farbstoff an das Wasser abgiebt. Die so erhaltene Lösung wird mit Alkohol gefällt, und das Lösen des Farbstoffs in Wasser und Fällen mit Alkohol mehrere Male wiederholt. Schliefslich wird die wässerige Lösung auf dem Objectträger des Mikroskops verdunstet, wobei sie Krystalle von Phycoerythrin hinterläfst. Diese Krystalle sind wenig löslich in Glycerin, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, werden von concentrirter Kalilauge grün gefärbt, von verdünnter Kalilauge unter Quellung entfärbt und geben Eiweifsreactionen, weshalb Verfasser das Phycoerythrin zu den Eiweifskörpern zählt. Auch das Licht entfärbt das Phycoerythrin, und durch Temperaturen über 64° wird es zerstört. Nach der Ansicht des Verfassers sind sowohl das Rhodospermin der Bornetia- und Coramiumarten, als auch der rothe Farbstoff bei Nemastoma und Wrangelia mit dem Phycoerythrin identisch. *Wt.*

E. Schunck, E. Knecht und L. Marchlewski. Ueber einen in den Rebenblättern vorkommenden Farbstoff [1]). — Aus dem wässerigen Decoct herbstlicher Rebenblätter erhielten Verfasser ein braungelbes, undeutlich-krystallinisches Glucosid, das sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glucose und einen amorphen, rothbraunen Farbstoff spaltet. Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit braunrother Farbe; in Wasser löst er sich schwer, leichter bei Anwesenheit von organischen Säuren. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Die wässerige Abkochung des Farbstoffs färbt chromirte Wolle schön braun und echt, mit Zinn gebeizte Wolle wird schön gelb angefärbt. Verfasser erwähnen noch, dafs die Rebenblätter bis 2 Proc. Weinstein enthalten. *Min.*

P. Bartolotti. Kamála und Rottlerin [2]). — Die Körper, welche von verschiedenen Forschern (Anderson, A. G. und W. H. Perkin, Jawein, Merck) aus der Kamála, einem aus den Früchten der *Rottlera tinctoria* oder *Mallotus phillippinensis* gewonnenen rothen Pulver, extrahirt worden sind, und welche unter verschiedenen Namen (Rottlerin, Mallotoxin, Kamálin) gehen, haben sich unter einander als identisch erwiesen. Das *Rottlerin*, der Verfasser möchte nämlich diesen Namen allein beibehalten wissen, stellt kleine, seideglänzende, weiche, rothbraune Krystalle dar, die bei 200 bis 201° schmelzen; ihre Zusammensetzung wird

---

[1]) Ber. 27, 487—488. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, I, 1—7; vergl. auch JB. f. 1893, S. 1593.

durch die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$ ausgedrückt. Die erstere Formel scheint aber die wahrscheinlichere zu sein, weil mit ihr nicht nur die für die ursprüngliche Substanz erhaltenen Analysenresultate in besserem Einklang stehen, sondern auch diejenigen der zwei neu bereiteten Derivate. Das Rottlerin läfst sich nach der Schotten-Baumann'schen Methode sehr leicht benzoyliren, indem dabei zwei Benzoylgruppen in sein Molekül eintreten. Das zuerst sich ölig abscheidende *Dibenzoylderivat* (wahrscheinlich $C_{25}H_{18}O_5$) wird durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Das Rottlerin reagirt auch sehr leicht mit dem Phenylhydrazin, wenn man die Mischung beider Substanzen einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reactionsmasse wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung zuerst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Petroleumäther ausgefällt. Das so erhaltene *Hydrazon* (wahrscheinlich $C_{17}H_{16}O_2N_2$) ist gelb und nicht krystallinisch. Nimmt man für das Rottlerin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ an, so sind zwei der darin enthaltenen Sauerstoffatome als Hydroxylgruppe vorhanden, während das dritte ein Carbonylsauerstoff wäre. *Mio.*

P. Bartolotti. Einwirkung von Kaliumpermanganat, sowie von Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf das Rottlerin [1]. — Das Rottlerin wird leicht durch alkalisches Permanganat, ziemlich energisch durch heifse Salpetersäure, sehr schwer durch Chromsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit Permanganat konnte Verfasser nur Benzoësäure und Oxalsäure erhalten. Keine besseren Resultate hat Verfasser auch bei der Reduction des Rottlerins durch Jodwasserstoff und Phosphor erhalten. Die Reaction wurde bei 210 bis 220° vorgenommen; der Inhalt der Röhren wurde darauf alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein leichtes Oel über, welches keinen constanten Siedepunkt aufwies (140 bis 240°); die Analyse der Fractionen von 140 bis 150° und von 230 bis 240° besafsen nahezu dieselbe Zusammensetzung, welche der Formel $C_{11}H_{18}$ oder $C_{10}H_{16}$ entsprach. *Mio.*

Edward Schunck und Leon Marchlewski. Notizen über Krappfarbstoffe [2]. — Verfasser haben weitere Versuche im Anschlufs an frühere [3]) ausgeführt, um die Constitution des *Rubiadins* zu erforschen. Die Zeisel'sche Bestimmung ergab, dafs

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 480—484. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 182—187. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 1590.

eine Methoxylgruppe im Rubiadin nicht enthalten ist. Um über die Stellung der Methylgruppe, die im Rubiadin angenommen wurde, Aufschlufs zu erhalten, haben Verfasser das Rubiadin oxydirt und gelangten hierbei zur Phtalsäure, so dafs die Methylgruppe in demselben Kern enthalten sein mufs wie die Hydroxylgruppen. Aus einem weiteren synthetischen Versuche, bei dem Methylpurpuroxanthin ($OH:CH_3:OH$) = 1:2:3) aus Benzoësäure und m-Dihydroxy-p-toluylsäure dargestellt wurde und sich als nicht identisch mit Rubiadin erwies, folgt, dafs dem Rubiadin wahrscheinlich die beistehende Constitutionsformel zukommt.

CO OH

OH

CO CH_3

Verfasser haben nun, da die Unterschiede zwischen Rubiadin und Methylpurpuroxanthin (1:2:3) nicht auffallend genug waren, beide Verbindungen in Acetylderivate verwandelt. Das *Acetylrubiadin* bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 225°, während die *Acetylverbindung vom Methylpurpuroxanthin* (1:2:3) bei 217 bis 218° schmilzt. Monomethyl- bezw. Aethylalizarin läfst sich aus Alizarin mit Methyljodid und Kalilauge gewinnen, jedoch gelingt es nicht, auf diese Weise Dimethyl- bezw. Diäthylalizarin darzustellen. Den Grund hierfür suchen Verfasser darin, dafs die zweite (OH)-Gruppe der (CO)-Gruppe benachbart ist.

CO OH

OCH_3

CO

Monomethylalizarin.

Das *Monomethylalizarin* schmilzt bei 228 bis 229° und liefert eine Acetylverbindung, $C_{14}H_6O_2(OCH_3)OC_2H_3O$, in lichtgelben Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 187°. Das entsprechende *Acetyläthylalizarin* bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 141°. Verfasser versuchten ferner, ob sie nicht von der Methylruberythrinsäure zum Methylalizarin gelangen könnten, doch mifslang bei diesem Versuche die Bereitung des Ausgangsmaterials. Mit Phenylhydrazin konnte die Ruberythrinsäure nicht umgesetzt werden, doch gab diese Säure beim Schütteln mit Natron und Benzoylchlorid eine *Heptabenzoylruberythrinsäure*, $C_{75}H_{56}O_{21}$; wurde eine schwächere Natronlauge (1:10) angewandt, so entstand eine *Hexabenzoylruberythrin-*

säure, $C_{68}H_{52}O_{20}$. Die Ruberythrinsäure verhält sich im Hinblick auf ihre Benzoylderivate wie eine Glucose und liefert, je nach der Concentration der Natronlauge, verschiedene Benzoylderivate.
Tr.

J. J. Hummel und W. Cavallo. Der Farbstoff der indischen Farbe „Tesu" [1]). — Die gelbe Farbe besteht aus den getrockneten Blüthen von Butea frondosa. Das Färbevermögen der Blüthen ist ziemlich gering, wird aber durch Kochen mit verdünnten Säuren vermehrt, wodurch das darin enthaltene Glycosid hydrolysirt wird. Durch Kochen des wässerigen Extracts mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol und Wasser wurde etwa 1 Proc. einer Substanz erhalten, die in fast farblosen Nadeln krystallisirt und, schnell erhitzt, bei 217° schmilzt. Die Analyse führt zu der Formel $C_{15}H_{14}O_5$. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Min.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die Farbstoffe aus Ventilago madraspatana [2]). — Ventilago madraspatana ist ein breiter, kletternder Strauch aus der Familie der Rhamaceen, dessen Wurzelrinde einen im südlichen Indien sehr geschätzten Farbstoff liefert. Behandelt man den Farbstoff mit Schwefelkohlenstoff, so entzieht derselbe fünf krystallinische Substanzen, ferner ein Wachs und einen harzigen Farbstoff. Die Trennung dieser Substanzen vermittelst fractionirter Krystallisation bereitete grofse Schwierigkeiten. Isolirt wurden folgende Producte: 1. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{12}O_5$; lange orangerothe Nadeln vom Schmelzp. 200°, die alkalische Lösung ist purpurroth, die Salze bilden violettgefärbte Krystalle, die *Diacetylverbindung*, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 186°, eine *Nitroverbindung*, $C_{16}H_{11}O_5NO_2$, schmilzt bei 215 bis 217°. Die obige Verbindung scheint ein α-Methylanthrachinonderivat zu sein und zwar ein Monomethyläther des Trioxy-α-methylanthrachinons. Mit Schwefelsäure auf 160° erhitzt, entsteht eine in orangerothen Nadeln krystallisirende *Substanz* $C_{15}H_{10}O_5$ vom Schmelzp. 254°. Die Verbindung $C_{16}H_{12}O_5$ liefert eine *Nitroverbindung*, $C_{16}H_8O_5(NO_2)_4$. Verfasser glauben, dafs in dem Körper $C_{16}H_{12}O_5$ ein *Monomethyläther des Emodins* vorliegt. 2. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{16}H_{14}O_4$. Lange, farblose Nadeln, die sich bei ca. 260° zersetzen. Aus dem Verhalten der Substanz bei der Oxydation, sowie gegen Salpetersäure, wobei die Verbindung $C_{16}H_8O_5(NO_2)_4$ entsteht, schliefsen Verfasser, dafs

---

[1]) Chem. News 69, 71. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 923—944.

die Substanz $C_{16}H_{14}O_4$ ein Monomethyläther des Trioxy-α-methylanthranols oder ein Hydranthronderivat ist. 3. Eine *Substanz* von der Formel $C_{16}H_{14}O_4$, die in blafsgelben Nadeln krystallisirt und bei 173° schmilzt; sie bildet eine bei 227 bis 229° schmelzende Triacetylverbindung; die alkoholische Lösung zeigt stark blaue Fluorescenz. Es scheint auch diese Verbindung ein Monomethyläther eines Trioxy-α-methylanthranols zu sein. 4. Ein *Körper* von der Formel $C_{16}H_8O_8$. Orangerothes, krystallinisches Pulver, das bei 275 bis 280° unter Zersetzung schmilzt und ein *Acetylderivat* $C_{16}H_7O_8(C_2H_3O)$ bildet, welches gelbe Nadeln vom Schmelzp. 216 bis 220° darstellt. Möglicher Weise hat der Körper $C_{16}H_8O_8$ die Formel $CH_3C_{14}HO_4(O_2)(OH)OCH_3$. 5. Eine *Verbindung* von der Formel $C_{17}H_{12}O_5$, chokoladenbraunes, krystallinisches Pulver. 6. Ein *Wachs* $(C_9H_{16}O)_n$. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 72°. 7. Der Farbstoff ist ein rothbraunes Harz von der Formel $C_{15}H_{14}O_6$, das von verdünnten Alkalien mit purpurvioletter Farbe gelöst wird. Für diesen Farbstoff schlagen die Verfasser den Namen „*Ventilagin*" vor. *Tr.*

L. Sostegni. Ueber die färbenden Gerbstoffe der rothen Weintrauben[1]. — Verfasser hat schon früher einen Theil der Farbstoffe tiefgefärbter, zuckerfreier und extractarmer Rothweine durch rauchende Salzsäure bei etwa 75 bis 80° gefällt und einen alkohollöslichen, krystallinischen Theil derselben von dem amorphen, unlöslichen unter Abschlufs der Luft getrennt. Letzterer löst sich auch in Säuren nicht, wird von Alkalien nur langsam angegriffen, aber von Glycerin theilweise aufgenommen. Die Rohanalysen ergaben für den löslichen Körper 56,62 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Wasserstoff, 38,38 Proc. Sauerstoff, für den unlöslichen 57,62 Proc. C, 4,78 Proc. H, 37,67 Proc. O. Der lösliche Antheil wird durch die Einwirkung der Luft, anscheinend aber auch ohne diese, allmählich unlöslich in Alkohol. *Der in Alkohol unlösliche Theil*: Aus der wässerigen Aufschwemmung fällt Chlor ein gelbliches Pulver, das von Alkalicarbonat leicht mit brauner Farbe aufgenommen und durch Salzsäure aus dieser Lösung als amorphe, in Wasser äufserst lösliche Masse wieder gefällt wird. Diese Fällung ist nun in Alkohol ebenfalls löslich und kann durch Alkalien wieder abgeschieden werden. Es scheint ein im Uebrigen noch nicht abschliefsend untersuchtes Phenolderivat vorzuliegen. — Schmelzen des alkoholunlöslichen Farbstoffs mit dem fünffachen Gewichte wasserhaltigen Aetzkalis ergab neben reichlicher Entwickelung

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 27, 400—413.

von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff einen wasser- und alkohollöslichen, harzigen Rückstand, der theilweise in farblosen oder rothbraunen prismatischen Krystallen erhalten werden konnte. Die ganze Masse des Rückstandes zeigte mit hier gegebenen Reagentien Erscheinungen, welche auf die Anwesenheit von Brenzcatechin und Phloroglucin schliefsen lassen; für letzteres spricht besonders der mit Bromwasser erhaltene gelbe, in Ammoniak mit gelber Farbe lösliche Niederschlag und die Rosafärbung mit Vanillin und Salzsäure. *Der in Alkohol lösliche Theil* ergab nach der Kalischmelze ähnliche Reactionen, welche ebenfalls Brenzcatechin und Phloroglucin anzeigen; jedoch schienen hier noch andere aromatische Körper anwesend zu sein. *Untersuchungen über Farbstoffe aus Weintrestern.* Für diese diente das *Oenocyanin* des Handels als Rohstoff; dasselbe wurde durch wiederholtes Fällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung und Waschen mit Aether von den Nichtfarbstoffen, besonders von Tannin und Quercitin befreit. Die angesäuerte Kalischmelze wurde mit Aether ausgezogen, der Verdunstungsrückstand zeigte etwa dasselbe Verhalten zu den gebräuchlichen Reagentien (Eisenchlorür, Bromwasser, Ammoniak, zu Liebermann'schem Reagens, zu Vanillin und Bernsteinsäure), wie die oben beschriebenen Körper. Zwölfstündiges Erhitzen des gereinigten Oenocyanins mit 15 proc. Schwefelsäure im Rohr auf 130° veränderte den Körper äufserlich nicht; die Masse war jedoch unlöslich in Alkohol geworden und wurde von verdünnten Alkalien nicht mehr angegriffen, verhielt sich also wie ein Phlobaphen. Analysen ergaben 55,77 und 55,88 Proc. C, 6,30 und 6,18 Proc. H, 37,93 und 37,94 Proc. O. Frisch gefälltes Oenocyanin löst sich in alkoholischer warmer Kalilauge zunächst auf, fällt aber sogleich als sehr wasserlösliche braune Masse wieder aus. Aus der Lösung in Wasser fällt Salzsäure eine braungelbe, amorphe Verbindung mit den Eigenschaften der Tannomelansäure Mulder's. Behandlung mit wässeriger Kalilauge von 1,45 Dichte auf dem Wasserbade und Ausziehen der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ergab einen tiefgelben, harzigen Rückstand, in welchem durch Reactionen Brenzcatechin, Resorcin, wahrscheinlich auch Phloroglucin erkannt wurden; ein sublimirbarer Bestandtheil schien Hydrochinon zu sein. Weitere Aufschlüsse erwartet Verfasser von dem Studium der Zersetzung durch alkoholische Kalilauge und von Reductionsversuchen. *Kw.*

Gerbstoffe.

Hayduck. Hopfengerbstoff [1]). — Der Hopfengerbstoff wurde als amorphes, hellbraunes Pulver erhalten. Er wird durch thierische Haut und Eiweifs gefällt. Indem so leicht zersetzbare, zu schädlichen Gährungen Veranlassung gebende Stoffe aus dem Biere entfernt werden, kommt dem Gerbstoff eine indirecte conservirende Wirkung zu. Eine directe Wirkung findet nicht statt; die Gerbstofflösung verhindert nicht die Milchsäuregährung. Eine solche Wirkung kommt nur den bitteren Harzen des Hopfens zu. *Mg.*

Hilger und Tretzel. Der Gerbstoff der Theeblätter [2]). — Der Gerbstoff aus reinem grünen Thee besitzt nicht Glycosidcharakter, sondern ist *Digallussäureanhydrid*, $C_{14}H_{10}O_9$. Der wässerige Extract des Thees wurde concentrirt und mit Alkohol-Essigäther ausgeschüttelt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Chlorophyll bleibt zurück. Der Gerbstoff liefert die Pentacetylverbindung $C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$; diese spaltet mit verdünnter H_2SO_4 1 Mol. Wasser ab unter Bildung eines Phlobaphen genannten braunrothen Anhydrids. *Mg.*

Alkaloide.

W. R. Dunstan. Zur Kenntnifs des Aconitins [3]). — Verfasser erinnert daran, dafs er mit seinen Mitarbeitern der erste gewesen ist, welcher zeigte, dafs das Aconitin bei der Hydrolyse und beim Erhitzen in trockenem Zustande Essigsäure abspaltet und das Alkaloid Picraconitin oder Isaconitin (s. u.) bildet. *Min.*

Wyndham R. Dunstan und H. A. D. Jowett. Die Einwirkung von Jod und von Methyljodid auf Aconitin [4]). — Jürgens beschrieb 1885 ein krystallinisches, dunkelrothes Jodhydrat von Jodaconitin, $C_{33}H_{46}O_{12}NJ.HJ$, welches er durch Mischung ätherischer Lösungen von Jod und Aconitin und Krystallisation des Productes aus Chloroform und Aether erhielt. Durch Behandlung des Salzes mit verdünntem Ammoniak entstand ein braunes, amorphes Product, welches Jürgens für Jodaconitin hielt. Die Verfasser fanden, dafs bei Einwirkung von Jod auf Lösungen von

[1]) Wochenschr. Brauerei 11, 409—415; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 936. — [2]) Forschungsber. üb. Lebensm. 1, 40—42; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 204. — [3]) Ber. 27, 664. — [4]) Chem. News 69, 239.

Aconitin in verschiedenen Lösungsmitteln ein Gemisch von Aconitinjodhydrat, Aconitinperjodid und einer amorphen neutralen Substanz entsteht, die Jodaconitin zu sein scheint, aber sich nicht gut charakterisiren läfst. Die Hauptreactionen erfolgen nach den Gleichungen

$$2\,C_{33}H_{45}O_{12}N + J_2 = C_{33}H_{45}O_{12}N.HJ + C_{33}H_{44}O_{12}NJ$$
$$C_{33}H_{45}O_{12}N.HJ + xJ_2 = C_{33}H_{45}O_{12}N.HJ.xJ_2.$$

Die von Jürgens erhaltenen Krystalle bestehen aus einem unbeständigen *Aconitinperjodid*, welches nur unter Jodverlust umkrystallisirt werden kann. Die ursprünglich entstandenen dunkelbraunen Krystalle werden beim Umkrystallisiren immer heller und gehen schliefslich in das farblose *Aconitinjodhydrat* über; letzteres Salz wurde durch seinen Schmelzp. 226° und dadurch charakterisirt, dafs es bei Zersetzung mit verdünntem Ammoniak reines Aconitin vom Schmelzp. 188 bis 189° liefert. Um das *Jodaconitin* zu isoliren, wurde das durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Jod zu einer ätherischen Lösung von Aconitin erhaltene Product in Chloroform gelöst und die Lösung mit verdünntem Ammoniak geschüttelt. Es wurde dadurch ein Gemisch von viel Aconitin mit einer geringeren Menge einer amorphen Verbindung abgeschieden, die durch Fällung der Lösung in Chloroform mittelst Aether vom Aconitin getrennt wurde. Es gelang nicht, diesen Körper zur Krystallisation zu bringen. Es ist ein graues, undeutlich bei 208° schmelzendes Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, hat den der Formel $C_{33}H_{44}O_{12}NJ$ entsprechenden Jodgehalt und besitzt keine basischen Eigenschaften. — Die Verfasser haben früher mitgetheilt, dafs das Aconitin beim Erhitzen mit Jodmethyl in einem geschlossenen Rohre sich löst, und dafs sich bei Abkühlung der Lösung Krystalle ausscheiden, welche die Zusammensetzung des Aconitinmethyljodids zu haben schienen. Es stellte sich bei näherer Untersuchung heraus, dafs die Krystalle nach Umkrystallisation aus einem Gemisch von Aether und Chloroform bei 226° schmelzen und mit dem Aconitinjodhydrat identisch sind. Es scheint, dafs die Einwirkung von Jodmethyl auf Aconitin nach der Gleichung verläuft:

$$2\,C_{33}H_{45}O_{12}N + CH_3J = C_{33}H_{45}O_{12}N.HJ + C_{33}H_{44}O_{12}N(CH_3).$$

Indessen ist es nicht gelungen, das nach dieser Gleichung erwartete Methylaconitin zu isoliren. Es wurde eine unreine Base erhalten, welche ein bei 218° schmelzendes Bromhydrat lieferte, aber sich schnell unter Bildung von Aconitin zersetzte. ***Min.***

Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr. Beiträge zur Kenntnifs der Aconitumalkaloide. Weitere Beobachtungen über die Umwandlung von Aconitin in Isaconitin und über die Hydrolyse von Aconitin [1]). — In einer früheren Mittheilung haben die Verfasser schon gezeigt, dafs, wenn man gewisse Salze des Aconitins in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, dieselben in die entsprechenden Salze des Isaconitins umgewandelt werden. Weitere Versuche haben nun ergeben, dafs man diese Umwandlung aufserordentlich rasch und vollkommen erreicht, wenn man die wässerige Lösung der Aconitinsalze (am besten eignen sich hierzu das Sulfat oder Chlorhydrat) im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Hierbei wird Essigsäure gemäfs der nachstehenden Gleichung abgespalten:

$$C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{31}H_{43}NO_{11}.$$

Aus dieser Reaction sowie aus früher schon erkannten Thatsachen schliefsen Verfasser, dafs das Aconitin ein Acetylbenzoylaconin und das *Isaconitin* ein Benzoylaconin ist. Hydrolysirt man Aconitin mit Alkali oder Säure bezw. durch Erhitzen mit Wasser, so wird neben Benzoësäure auch Essigsäure abgespalten und es resultirt Aconin. Auf Grund dieser Untersuchungen ergeben sich folgende Formeln: *Aconin*, $C_{24}H_{39}NO_{10}$, *Isaconitin* = Benzoylaconin, $C_{31}H_{43}NO_{11} = C_{24}H_{38}(C_6H_5CO)NO_{10}$, und für das *Aconitin* = Acetylbenzoylaconin, $C_{33}H_{45}NO_{12} = C_{24}H_{37}(CH_3CO)(C_6H_5CO)NO_{10}$. Verfasser sind ferner mit synthetischen Versuchen beschäftigt, die letzten beiden Alkaloide aus dem ersten zu gewinnen. *Tr.*

Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr. Beiträge zur Kenntnifs der Aconitumalkaloïde. Wirkung der Hitze auf Aconitin und einige Abkömmlinge. Bildung von Pyraconitin [2]). — Ein neues Alkaloid, für welches Verfasser den Namen *Pyraconitin*; vorschlagen, bildet sich neben Essigsäure, wenn man reines Aconitin auf seinen Schmelzpunkt erhitzt. Wright hat nun auch Benzoësäure erhalten, als er Aconitin hydrolisirte. Nach neueren Untersuchungen ist das Aconitin ein Acetylbenzoylaconin. Das *Pyraconitin* entspricht der Formel $C_{31}H_{41}NO_{10}$ und bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 167,5°. Aus wässeriger Lösung sind die Salze schlecht krystallinisch zu erhalten, während man sie in gut ausgebildeten Krystallen aus einer Lösung von Alkoholäther erhält. *Salze:* $C_{31}H_{41}NO_{10}.HBr$, Krystalle, Schmelzp. 280° $[\alpha]_D = -46,8°$; $C_{31}H_{41}NO_{10}.HCl$, Rosetten, Schmelzp. 248,5°,

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 290—292. — [2]) Daselbst, S. 176—182.

$C_{31}H_{41}NO_{10}.HJ$, farblose Rosetten, Schmelzp. 220,5°; $C_{31}H_{41}N$(.$HAuCl_4$, gelbe Fällung. Das Pyraconitin und seine Salze leiden Hydrolyse, wenn man sie mit Wasser und Säuren erhit oder wenn man sie mit fixen Alkalien in Berührung läfst. tritt hierbei folgende Spaltung ein:

$$\underset{\text{Pyraconitin}}{C_{31}H_{41}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Pyraconin.}}{C_{24}H_{37}NO_9}$$

Das so gebildete *Pyraconin*, $C_{24}H_{37}NO_9$, bildet eine amorp Base, die in Wasser und Aether löslich ist; $[\alpha]_D = -90{,}99°$. I Salze erhält man am besten krystallinisch aus einer Alkoholäthe mischung. *Salze:* $C_{24}H_{37}NO_9.HCl + H_2O$, Würfel vom Schmelz 154°, $[\alpha]_D = -102{,}07°$; $C_{24}H_{37}NO_9.HAuCl_4$, gelbe Fällung. E hitzt man Aconitinsalze auf 190°, so verlieren sie ebenso w Aconitin selbst Essigsäure, während Isaconitin beim Erhitzen a 200° sich zwar zersetzt, aber keine Essigsäure abspaltet. Wi schliefslich reines, trockenes Aconin, $C_{26}H_{41}NO_{11}$, nach und na bis auf 250° erhitzt, so zersetzt es sich zwar, aber Essigsäu läfst sich als Spaltungsproduct nicht nachweisen. *Tr.*

Dunstan. Die Natur des Aconitins [1]. — Die physiologisc Untersuchung der Alkaloide der Wurzel von *Aconitum napell* hat ergeben, dafs unter diesen Alkaloiden das giftige Aconit medicinisch und pharmaceutisch das wichtigste ist. Das neb dem Aconitin auftretende Isaconitin oder Picraconitin zeigt d gleiche procentische Zusammensetzung und liefert wie jenes b der Hydrolyse Benzoësäure und Aconin; man hielt daher bei Körper für isomere Benzoylaconine. Es hat sich jedoch gezei dafs das *Aconitin* beim Erhitzen mit Wasser auf 120 bis 13 unter Abspaltung einer äquimolekularen Menge Essigsäure in d *Isaconitin* übergeführt wird. Das Aconitin ist demnach als Acet benzoylaconin und das Isaconitin als das wahre Benzoylacon aufzufassen. Die successive Hydrolyse dieser Körper entspric den Gleichungen:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C_{33}H_{45}NO_{12}} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Benzoylaconin (Isaconitin)}}{C_{31}H_{43}NO_{11}}$$

$$\underset{\text{Benzoylaconin}}{C_{31}H_{43}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Aconin.}}{C_{24}H_{39}NO_{10}}$$

Mit den vorliegenden Analysen stimmen diese Formeln eben gut überein, wie die früheren Formeln. Erhitzt man Aconitin zum Schmelzen, so spaltet es ebenfalls Essigsäure ab und ge

[1] Pharm. J. Trans. [illegible]

in das *Pyraconitin* über, welches als Anhydrid des Benzoylaconins zu betrachten ist:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C_{33}H_{45}NO_{12}} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Pyraconitin.}}{C_{31}H_{41}NO_{10}}$$

Pyraconitin schmilzt bei 166°, bildet krystallinische Salze, schmeckt bitter und ist wie das Benzoylaconin ungiftig, so dafs mit der Abspaltung der Essigsäure die Giftigkeit des Aconitins verschwindet. Das Pyraconitin wird durch Alkalien leicht hydrolysirt zu Benzoësäure und *Pyraconin*, welches als das Anhydrid des Aconins zu betrachten ist:

$$\underset{\text{Pyraconitin}}{C_{31}H_{41}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Pyraconin.}}{C_{24}H_{37}NO_9}$$

Für die quantitative Bestimmung der verschiedenen Alkaloide in der Wurzel sind diese Beobachtungen wichtig, indem zunächst die Menge der aus den gesammten Alkaloiden abgespaltenen Essigsäure auf den Gehalt an Aconitin, die Menge der Benzoësäure auf den Gehalt an Aconitin und Benzoylaconin schliefsen läfst.

Schr.

Wyndham R. Dunstan und E. F. Harrison. Beiträge zur Kenntnifs der Aconitumalkaloide. Ueber Picraconitin [1]). — Einem amorphen Alkaloide aus Aconitum napellus hatte Wright den Namen *Picraconitin* gegeben. Dasselbe bildet krystallinische Salze; Base und Salze schmecken intensiv bitter, und ist das Alkaloid in geringen Dosen nicht giftig. Da späteren Forschern es nicht gelungen ist, das Picraconitin aus Aconitum napellus zu isoliren, so glaubten Verfasser, dafs das von Wright beschriebene Picraconitin mit dem Isaconitin identisch sein könnte. Verfasser haben nun, wie früher Groves, Salze von Picraconitin dargestellt und diese mit Salzen des Isaconitins verglichen. Besonders durch das *Aurichlorisaconitin*, $C_{33}H_{44}(AuCl_2)NO_{12}$, konnte die Identität des Picraconitins mit dem Isaconitin erkannt werden. Es bestand, wie die diesbezüglichen Versuche der Verfasser lehren, das sogenannte Picraconitin nur aus unreinem Isaconitin; es ist deshalb der erste Name zu streichen. *Tr.*

Martin Freund und Paul Beck. Zur Kenntnifs des Aconitins [2]). — Nach Dunstan und seinen Mitarbeitern kommt dem Aconitin die Formel $C_{33}H_{45}O_{12}N$ zu, welche sich von derjenigen Wright's nur um einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Durch Untersuchung der Base selbst, der Salze, zumal des Goldsalzes, und der bei der Spaltung des

[1]) Chem. Soc. J. 65, 174—176. — [2]) Ber. 27, 433—436.

Alkaloids gewonnenen Producte sind Verfasser zu der Formel $C_{34}H_{45}O_{11}N$ resp. $C_{34}H_{47}O_{11}N$ gelangt. Durch Kochen von Aconitin mit Wasser haben Ehrenberg und Purfürst[1]) eine Substanz erhalten, die sie als ein Gemisch der Benzoate zweier Basen auffassen. Verfasser halten diese Substanz, welche glatt bei 202 bis 203° schmilzt, für einheitlich und betrachten sie als das Benzoat $C_{39}H_{51}O_{12}N$ einer Base von der Formel $C_{32}H_{45}O_{10}N$, welche aus dem Aconitin nach der Gleichung $C_{34}H_{47}O_{11}N + H_2O = CH_3.COOH + C_{32}H_{45}O_{10}N$ entsteht. Diese Base ist mit dem *Isaconitin* von Dunstan und mit dem *Picroaconitin* identisch. Verfasser schlagen vor, der Base den alten von dem bitteren Geschmack hergeleiteten Namen „Picroaconitin" zu belassen und den Namen Isaconitin fallen zu lassen, da der Körper kein Isomeres des Aconitins ist. Aus dem Picroaconitin erhält man ein *Acetylderivat* vom Schmelzp. 255 bis 256°; das *Acetylaconitin* schmilzt bei 205 bis 206°. Die Benzoësäure entsteht aus dem Aconitin nach der Gleichung $C_{34}H_{47}O_{11}N + H_2O = C_6H_5.COOH + C_{27}H_{43}O_{10}N$. Die Isolirung des Körpers $C_{27}H_{43}O_{10}N$ ist nicht gelungen, weil sich derselbe unter H_2O-Aufnahme leicht in Essigsäure und *Aconin*, $C_{25}H_{41}O_9N$, zu zersetzen scheint. Aconin entsteht auch aus dem Picroaconitin beim Kochen mit alkoholischem Kaliumhydrat: $C_{32}H_{45}O_{10}N + H_2O = C_6H_5.CO_2H + C_{25}H_{41}O_9N$. Aconitin ist als Acetylbenzoylaconin, $C_{25}H_{39}O_9N(COCH_3)(COC_6H_5)$, aufzufassen. Die Angabe von Dunstan und Passmore[2]), dafs durch Benzoyliren von Aconin sich Apoaconitin bilde, mufs demnach bezweifelt werden. *Min.*

Martin Freund und Paul Beck. Zur Kenntnifs des Aconitins[3]). — Das von den Verfassern verarbeitete Material bestand aus weifsen, sechsseitigen Tafeln vom Schmelzp. 197 bis 198° bei schneller Temperatursteigerung. Auf Grund der Analysenergebnisse unter Berücksichtigung der Resultate, welche bei der Untersuchung der Salze und Spaltungsproducte erhalten worden sind, ertheilen die Verfasser dem Aconitin die neue Formel $C_{34}H_{47}O_{11}N$. Das sogenannte *Apoaconitin* existirt nach Verfassern überhaupt nicht. Das von Paul und Kingzett aus japanischen Aconitknollen isolirte *Japaconitin* ist sehr wahrscheinlich mit Aconitin identisch. Dafs dem Aconitin obige und nicht die doppelte Formel zukommt, wird durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol erwiesen. Das Aconitin enthält vier durch JH

[1]) J. pr. Chem. [2] 45, 604; JB. f. 1892, S. 2406. — [2]) Chem. Soc. J. 61, 401; JB. f. 1892, S. 2405 f. — [3]) Ber. 27, 720—733.

abspaltbare Methylgruppen in Form von Methoxyl. Die *Goldsalze*, $C_{34}H_{47}O_{11}N.HAuCl_4$, wurden in den von Dunstan beschriebenen Modificationen erhalten, sowohl die Analysen der Verfasser, als auch die Dunstan's stimmen auf die von Verfassern vorgeschlagene Formel. Das *Nitrat*, $C_{34}H_{47}O_{11}N.HNO_3$, zersetzt sich zwischen 190 bis 200°; das *Bromhydrat*, $C_{34}H_{47}O_{11}N.HBr$, schmilzt bei 163°. Sowohl aus den Goldsalzen wie aus dem Bromhydrat wurde Aconitin regenerirt, und mit dem gleichen Erfolge wie früher analysirt. — Das Aconitin zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Rückflufs. Aus der Lösung destillirt Essigsäure. Aus dem Rückstand wurden isolirt Picroaconitinbenzoat, Picroaconitinacetat, Picroaconitin, Aconitin und Aconinchlorhydrat. Das *Picroaconitinbenzoat*, $C_{32}H_{45}O_{10}N.C_6H_5.COOH$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 203 bis 204°. Das aus dem Salze darstellbare *Picroaconitin*, $C_{32}H_{45}O_{10}N$, ist ein weifses, leicht zerreibliches, amorphes Pulver. Es enthält vier durch HJ abspaltbare Methyle und ist mit dem *Napellin* von Ehrenberg und Purfürst und mit dem *Isaconitin* von Dunstan identisch. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und schmilzt vacuumtrocken gegen 125°. Die bei 105 bis 110° getrocknete Substanz schmilzt bei 150 bis 163°. *Picroaconitinbromid*, $C_{32}H_{45}O_{10}N.HBr$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 282°, das *Chlorid* schmilzt je nach der Darstellung bei 217 bezw. 270°, das amorphe *Goldsalz*, $C_{32}H_{45}O_{10}N.HAuCl_4$, bei 125 bis 135°; das *Jodhydrat*, $C_{32}H_{45}O_{10}N.HJ$, bildet weifse Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp. 204 bis 205°; das *Nitrat* krystallisirt aus Alkohol in derben Säulen und zersetzt sich bei 240 bis 250°. Dem *Aconinchlorhydrat* ertheilen die Verfasser die Formel $C_{25}H_{41}O_9N.HCl$. Das Aconin enthält ebenso wie das Picroaconitin noch sämmtliche vier im Aconitin vorhandenen, durch HJ abspaltbaren Methylgruppen. Wie Isaconitin, zerfällt auch Picroaconitin beim Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Aconin. Durch Kochen von Picroaconitin mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung $C_{32}H_{44}O_{10}N.CO.CH_3$, welche aus heifsem, absolutem Alkohol in Säulen vom Schmelzp. 255 bis 256° krystallisirt. *Min.*

A. Heffter. Ueber zwei Cacteenalkaloide[1]). — Aus *Anhalonium fissuratum* wurde ein krystallinisches Alkaloid isolirt, das Verfasser *Anhalin*, $C_{10}H_{17}ON$, genannt hat. Die Base bildet weifse Prismen und ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Chloro-

[1]) Ber. 27, 2975—2979.

form und Ligroin. Sie kann indessen aus keinem dieser Lösungsmittel in analysenreiner Form erhalten werden. Schmelzp. 115°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit einem Tropfen Salpetersäure Grünfärbung. Löst sich in warmer Salpetersäure mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Kalilauge in ein schönes Orangeroth verwandelt. In wässerigen, mit Hülfe einer Mineralsäure hergestellten Alkaloidlösungen erzeugen die meisten Alkaloidreagentien amorphe Fällungen. Anhalinsulfat, $(C_{10}H_{17}ON)_2H_2SO_4 + 2H_2O$, bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 197°. Anhalinchlorhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in zerfliefslichen Täfelchen. Anhalinoxalat, $(C_{10}H_{17}ON)_2 . C_2H_2O_4$, ist dem Sulfat sehr ähnlich. — Aus einer anderen mexicanischen Cactee, Anhalonium Williamsi, wurde das *Pellotin*, $C_{13}H_{21}O_3N$, isolirt. Wasserhelle Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 110°, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit einem Tropfen Salpetersäure eine intensive Permanganatfärbung. Wässerige Pellotinsalzlösungen geben mit den Alkaloïdreagentien amorphe Niederschläge, die fast sämmtlich nach kurzer Zeit krystallinisch werden. Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{21}O_3N)_2H_2PtCl_6$, bildet goldgelbe Krystallaggregate, das Oxalat Nadeln, das Chlorhydrat wasserhelle, rhombische Prismen. Das *Jodmethylat*, $C_{13}H_{21}O_3N . CH_3J + H_2O$ (weifse Prismen), schmilzt bei 198°. Das *Chlormethylat*, $C_{13}H_{21}O_3N . CH_3Cl$ (weifse Nädelchen), bei 226°. Das *Pellotin* enthält zwei Methoxylgruppen. Durch Erhitzen von Pellotin mit Salzsäure auf 100° erhält man Chlormethyl und in kleiner Menge eine Base, die ein orangerothes, in Prismen krystallisirendes Doppelsalz liefert. *Min.*

Arthur Heffter. Ueber Pellote. Ein Beitrag zur pharmakologischen Kenntnifs der Cacteen [1]. — Pellote (spr. Peyote) ist eine Cactusart, die von den Eingeborenen Nordamerikas sowohl als Berauschungsmittel, wie auch als Heilmittel angewendet wird. Die Mexicaner verstehen unter Pellote nur *Anhalonium Williamsii* im Unterschiede von Anhalonium prismaticum und fissuratum, für welche der übliche Name „*Chaute*" ist. Anhalonium Lewinii ist nur eine Varietät von Anhalonium Williamsii. Verfasser untersucht zunächst die alkaloïdischen Bestandtheile von *Anhalonium fissuratum*. Durch Extraction mit ammoniakhaltigem Alkohol bei 40 bis 50° wurde eine weifse, krystallinische Base, *Anhalin*, $C_{10}H_{17}NO$, erhalten; weifse Prismen, die bei 115°

[1]) Arch. exp. Path. u. Pharmak. 34, 65—86.

schmelzen. *Schwefelsaures Anhalin*, $(C_{10}H_{17}NO)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, bildet dünne, in Wasser lösliche Tafeln, die bei 197° schmelzen *Chlorwasserstoffsaures Anhalin*, $C_{10}H_{17}NO . HCl$, feine, glänzende Tafeln, die in Wasser, Methylalkohol und Alkohol leicht löslich sind. *Oxalsaures Anhalin*, $(C_{10}H_{17}NO)_2(COOH)_2$, ist in Krystallform und bezüglich seiner Löslichkeit dem schwefelsauren Salz sehr ähnlich. — Das Anhalin ruft beim Frosch, ohne irgend welche vorherige Erregung, eine Lähmung des Centralnervensystems hervor, die auf das Gehirn beschränkt zu bleiben scheint. — *Anhalonium prismaticum* (Lem.) enthält eine geringe Menge eines pharmakologisch wirksamen Stoffes, wahrscheinlich eines Alkaloids. — *Anhalonium Williamsii.* Dieser die eigentliche Pellote repräsentirende Cactus ist auf dem Hochplateau von Mexico ziemlich häufig. Er enthält ein Alkaloid, für das Verfasser den Namen *Pellotin* vorschlägt. Die Ausbeute betrug 0,74 Proc. der frischen Droge. Pellotin, $C_{13}H_{21}NO_3$, krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen Tafeln, welche bei 110° schmelzen. *Pellotin-Platinchlorid*, $(C_{13}H_{21}NO_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, goldgelbe, farnwedelähnliche Krystallaggregate. Das *Chlorid* krystallisirt in harten Prismen, das *Oxalat* in Nadeln. — Bei Fröschen sind Gaben von weniger als 5 mg der freien Base ohne jede Wirkung. Dosen von 5 mg erzeugen Steifigkeit der Extremitäten und träge Bewegungen. Bei Gaben von 8 bis 10 mg tritt eine Steigerung der Reflexerregbarkeit ein. Für Kaninchen beträgt die tödtliche Gabe 0,1 pro Kilogramm. Bei Menschen zeigt sich eine einschläfernde Wirkung. — Aus *Anhalonium Lewinii* konnten zwei krystallinische Alkaloide isolirt werden, die mit A und B bezeichnet wurden. A bildet stark glänzende, farblose Nadeln, die bei 169° schmelzen. Dieses Alkaloid bewirkt bei Fröschen ohne vorherige Erregung eine Lähmung gewisser Theile des Centralnervensystems. B bildet rhombische Tafeln, welche sich bei 220°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Dieses Alkaloid ruft bei Fröschen eine centrale Lähmung hervor, zu der sich aber bei gröfseren Dosen noch eine curarinartige Wirkung auf die intramusculären Nervenendigungen gesellt. In der Mutterlauge der beiden Alkaloide befindet sich noch ein drittes Alkaloid von stark giftiger Wirkung. *L. H.*

L. Lewin. Ueber Anhalonium Lewinii und andere Cacteen [1]). — *Anhalonin* ist krystallinisch. Die 0,5 bis 5 mm langen Krystalle sind prismatisch entwickelt und zeigen im polarisirten Licht lebhafte Färbung; sie sind optisch zweiaxig und gehören dem

[1]) Arch. exp. Path. u. Pharmak. 34, 374—391.

rhombischen System an. Das *salzsaure Anhalonin* krystallisirt aus wässeriger Lösung leichter als das Alkaloid. Die Krystalle wirken ebenfalls auf das polarisirte Licht und gehören zum rhombischen System. Anhalonin löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction, ferner in Alkohol, Aether, Chloroform; es schmilzt bei 77,5° und läfst sich scheinbar unzersetzt sublimiren. Das krystallinische salzsaure Anhalonin ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht mit neutraler Reaction und auch in Alkohol löslich. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base aus. Es schmeckt leicht bitter. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salz gelb. Beim leichten Erwärmen auf dem Tiegeldeckel geht die Farbe in ein lange bestehen bleibendes Violett über. Salpetersäure ruft Anfangs eine leicht röthliche, später eine blutrothe, beim Erwärmen in Gelb übergehende Färbung hervor. Die Alkaloidreagentien geben mit dem salzsauren Salz Niederschläge. Es schmilzt bei 254 bis 255° unter Zersetzung. Die Ablenkung für Natriumlicht beträgt — 2,163, also: $[\alpha]_D^{25} = -40,56$. Die Analyse ergab $C_{12}H_{15}N_3O.HCl$. Mit Platinchlorid erhält man ein krystallinisches Salz, $2(C_{12}H_{15}N_3O.HCl) + PtCl_4$. Merck in Darmstadt stellte auch ein amorphes salzsaures Salz her. Dasselbe ist ein gelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Eine Stickstoffbestimmung ergab 5,4 Proc., also einen Werth, der mit dem berechneten des krystallinischen Salzes sehr gut stimmt. Kleine Dosen des krystallinischen salzsauren Salzes in Frösche injicirt, bewirken nach 3/4 bis 1 Stunde eine deutlich erhöhte Reflexerregbarkeit. Die Wirkung von mehr Gift geht noch weiter. Es kann nach 1 bis 3 Stunden zu reflectorischem Tetanus kommen, der an Stärke mit dem typischen Strychnintetanus wetteifert. Die freie Base wirkt etwas stärker als das Chlorid. Die tödtliche Gabe des krystallinischen Salzes beträgt 0,16 bis 0,2 g pro Kilogramm. Das amorphe salzsaure Salz ist in der Stärke der Wirkung dem krystallinischen überlegen, in der Art ihm durchaus gleich. Aus Anhalonium Jourdanium hat Verfasser dieselbe Base mit demselben krystallinischen Salz dargesellt. Aus Anhalonium Williamsii wurde eine kleine Menge einer nicht krystallinischen Base gewonnen. Weitere Untersuchungen müssen darthun, in welchem Verhältnifs diese (Pellotin) zu Anhalonin steht. Die Untersuchung einiger Mammillarien sind nur vorläufige Feststellungen und können den Anlafs zu weiteren Arbeiten geben. — Aus der Gruppe Opunticae untersuchte Verfasser *Rhipsalis conferta*. Es wurde ein zäher, in Wasser schwer löslicher Schleim erhalten. *L. H.*

G. Clautriau. Ueber die Alkaloide in einigen Samen[1]). — Alkaloide sind zur Keimung und Entwickelung der Pflanzen nicht nothwendig. Datura stramonium keimt und entwickelt sich ganz normal, wenn die Samenschale und mit ihr die Alkaloide völlig entfernt werden. In den jungen Keimlingen treten indessen nach kurzer Zeit von Neuem Alkaloide auf. Verfasser nimmt an, dafs dieselben als Nebenproducte bei der Vertheilung der Reserveproteïnstoffe entstehen und vielleicht als Schutzmittel gegen Thierfrafs dienen. *L. H.*

E. Merck. Zur Kenntnifs einiger Tropeïne[2]). — Die Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, einen Einblick in die physiologischen Eigenschaften der Fettsäuretropinester zu gewinnen. Die klinische Untersuchung hat aber gelehrt, dafs den meisten derselben keine deutlich ausgeprägte Wirksamkeit zukommt. Eine Ausnahme macht das Lactyltropeïn, welches zwar keine mydriatische Wirkung besitzt, aber einen wohlthätigen Einflufs auf die Herzthätigkeit ausübt. — *Acetyltropeïn*, $C_8H_{14}NO.C_2H_3O$, syrupdicke, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 235 bis 237°. Das Goldsalz bildet im Wasser wenig lösliche Krystalle vom Schmelzp. 193°. — *Lactyltropeïn*, $C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).CH_3$, durch Einwirkung von Milchsäure, deren Ester oder Anhydrid auf Tropin erhalten, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 74 bis 75° und ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich. Von Salzen wurden dargestellt: das Chlorhydrat, Jodhydrat, Nitrat, Sulfat, Goldsalz vom Schmelzp. 143 bis 146°. — *Succinyltropeïn*, $C_8H_{14}NO.CO.CH_2.CH_2.CO.NOC_8H_{14}$. Bromhydrat, weifse Krystalle; Goldsalz, gelbe Blättchen. — *Malyltropeïn*, $C_8H_{14}NO.CO.CH_2.CH(OH).CO.C_8H_{14}NO$. Goldsalz, Schmelzp. 203 bis 204°. — *Tartryltropeïn*, $C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).CH(OH).CO.C_8H_{14}NO$, bildet farblose Krystalle; das Goldsalz schmilzt bei 233°. — *Hippuryltropeïn*, $C_8H_{14}NO.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$. Das Goldsalz schmilzt bei 190 bis 192°. — *p-Methylhomatropin*, $C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).C_6H_4.CH_3$, durch Eindampfen von p-methylmandelsaurem Tropin mit verdünnter HCl erhalten, erstarrt krystallinisch. Das Goldsalz schmilzt bei 192 bis 193°. *Min.*

Ernst Schmidt. Ueber das Scopolamin II[3]). — Das *Scopolamin*, $C_{17}H_{21}O_4N$, das Verfasser aus Scopolia atropoides isolirt

---

[1]) Ann. soc. belge de Microsc. **18**, 35; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 793. — [2]) Bericht über das Jahr 1894, S. 7—11; Ref.: Chem. Centr. **66**, I, 434. — [3]) Arch. Pharm. **232**, 409—437.

hat, findet sich neben Hyoscyamin und Atropin im Hyoscyamussamen und bildet den Hauptbestandtheil von Hyoscinum hydrojodicum verum und Hyoscinum hydrobromicum (Merck). (Ladenburg giebt diesem die Formel $C_{17}H_{28}O_3N$.) — *Scopolaminpikrat*, $C_{17}H_{21}O_4N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, feine Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 187 bis 188°. — *Scopolaminmethyljodid*, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J$, prismatische Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 215°, leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; daraus entsteht mit Silberoxyd die Base (klebrige Masse), aus der man mit Salzsäure und Goldchlorid das Doppelsalz, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3Cl . AuCl_3$, erhält; goldgelbe, blättrige Krystalle, Schmelzp. 145 bis 146°. — *Scopolaminäthyljodid*, $C_{17}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$, farblose Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 185 bis 186°; Goldsalz dieser Base, $C_{17}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . AuCl_3$, amorph, Schmelzp. 102 bis 103°. — *Benzoyl-Scopolamin* krystallisirt nicht, auch die Doppelsalze, $C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4 . HCl . AuCl_3$, Schmelzp. 161°, und $[C_{17}H_{20}(C_7H_5O)NO_4HCl]_2PtCl_4$, Schmelzp. 199 bis 200°, krystallisiren nicht. — Scopolamin wird durch Essigsäureanhydrid weder acetylirt, noch glatt in Apoatropin umgewandelt, wie es bei Hyoscyamin und Atropin der Fall ist. Scopolamin zeigt die Drehung $[\alpha]_D = -25^\circ 43'$, es wird durch feuchtes Silberoxyd in i-Scopolamin umgewandelt. — *Scopolin*, $C_8H_{13}O_2N$, das basische Spaltungsproduct des Scopolamins, ist eine tertiäre Base, die durch Oxydation mit Baryumpermanganat in eine secundäre Base, $C_7H_{11}NO_2$, übergeht; diese giebt mit Jodmethyl wieder Scopolin. Scopolin enthält nur eine Hydroxylgruppe, concentrirte Schwefelsäure in Eisessig wirkt nicht wasserabspaltend. — *i-Scopolamin*, $C_{17}H_{21}NO_4$, entsteht aus Scopolaminhydrobromid beim Behandeln der wässerigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd. Krystallisirt aus Alkohol langsam in Nadeln oder Rhomboëdern, Schmelzp. 55 bis 56°. — *Salze*: $C_{17}H_{21}NO_4 . HBr$, sehr leicht löslich, Blätter; $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl . AuCl_3$, ähnlich dem Scopolaminsalz, Schmelzp. 208 bis 210°. — i-Scopolamin zeigte die Drehung $[\alpha]_D = +0{,}44^\circ$. — *Atropin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, wird durch Acetylchlorid nicht verändert, durch Essigsäureanhydrid in Apoatropin übergeführt. Benzoylchlorid wirkt benzoylirend. Das *Benzoylatropin* krystallisirt nicht; das Goldsalz, $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3 . HCl . AuCl_3$, bildet Blätter, Schmelzp. 125°; Platinsalz, $[C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3HCl]_2PtCl_4$, amorph, Schmelzp. 216°. — *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, bleibt beim Behandeln mit Acetylchlorid zum Theil unverändert und geht zum Theil in Atropin über; Essigsäureanhydrid wandelt es in Apoatropin um; Benzoylchlorid, in geringer Menge angewandt, giebt Benzoylatropin, im Ueberschufs: *Benzoyl-*

hyoscyamin. Diese Base krystallisirt nicht, ebenso die Salze: $C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3.HCl.AuCl_3$, Schmelzp. 70°; $[C_{17}H_{22}(C_7H_5O)NO_3.HCl]_2PtCl_4$, Schmelzp. 164 bis 170°. *Min.*

W. Luboldt. Scopoleïne [1]). — Zur Darstellung des *Salicylscopoleïns* kann man die Methode von Liebermann und Limpach benutzen. Durch Zusammenschmelzen von Scopolin mit Salicylid bei 230° entsteht ein rothbraun gefärbter Firnifs, aus dem sich mit salzsaurem Wasser Salicylscopoleïn ausziehen läfst. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Base in wasserfreien, weifsen, bei 105° schmelzenden Nadeln. Mydriatische Eigenschaften kommen ihr nicht zu. Das Hydrochlorid krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln. Das Hydrobromid bildet glasharte, durchsichtige Krystalle, das Sulfat krystallisirt aus Aether-Alkohol in weifsen, sehr zerfliefslichen Nadeln. Das Goldsalz wird als amorpher, erst allmählich krystallinisch werdender Körper gefällt, der aus siedendem Wasser in wasserfreien breiten Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt. Das Platinsalz krystallisirt in zwei Modificationen, die eine, $+ 2H_2O$, bildet orangefarbene Blättchen vom Schmelzp. 205°, die zweite, $+ H_2O$, bildet hellrothe Nadeln vom Schmelzp. 212°. Sämmtliche Analysenresultate entsprechen der dem Salicylscopoleïn zukommenden Formel $C_{15}H_{17}O_4N$. Durch Erhitzen von Scopolin mit Benzoylchlorid erhält man *Benzoylscopoleïn.* Mit derselben Leichtigkeit läfst sich das *Acetylscopoleïn*, $C_8H_{12}(OC_2H_3)NO_2$, durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Scopolin gewinnen. *Min.*

W. Luboldt. Scopoleïn [2]). — Als Fortsetzung früherer Untersuchungen theilt Verfasser die Synthese des *Tropylscopoleïns* nach der Methode von Liebermann und Limpach mit. Das angewandte Tropasäureanhydrid war nach der Methode von Biedermann dargestellt. Das Anhydrid giebt bei Einwirkung auf Scopolin bei 230° eine braune Masse, aus der durch HCl-haltiges Wasser die Base ausgezogen wird. Dieselbe ist weich, amorph und schmilzt bei 166°. Der gleiche Körper entsteht auch, wenn man Scopolin mit Tropid, das als Nebenproduct bei der Behandlung von tropasaurem Scopolin mit Salzsäure auftritt, zusammenschmilzt, und ferner auch beim längeren Erhitzen von krystallisirtem, natürlichem Scopolamin auf 230°. Die freie Base ist in Wasser fast unlöslich, in Chloroform und verdünnten Säuren sehr leicht löslich, wenig löslich in Aether und Alkohol. Die

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 9, 869; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 61. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 931—932; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 546.

1 proc. Lösung des Chlorhydrats wirkt auf das menschliche Auge mydriatisch ein. Weder die Base selbst noch eins ihrer Salze liefs sich in krystallinischem Zustande erhalten. Das *Hydrobromid* wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als weifses, amorphes Pulver gefällt, das an der Luft zu einem Syrup zerfliefst. Das *Hydrochlorid* bildet ein gelbes, amorphes, zerfliefsliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Das *Sulfat* ist amorph, weifs, in Alkohol sehr wenig löslich, ebenso das *Nitrat*. Das *Goldsalz* (gelbes, amorphes Pulver) schmilzt bei 180°. Das *Platinsalz* ist ein amorpher, fleischfarbener Niederschlag und schmilzt bei 246 bis 248°. Die Resultate sämmtlicher Analysen entsprechen der Formel $C_{17}H_{21}O_4N$ eines mit dem natürlichen Scopolamin isomeren Tropylscopoleïns. Das durch Erhitzen des natürlichen Scopolamins erhaltene Tropylscopoleïn scheint ein Gemisch von zwei Isomeren zu sein. *Min.*

E. Merck. Ueber einige Scopoleïne [Säureester des Scopolins] [1]. — Das einzige Scopoleïn, welches in der Natur vorkommt, ist das Scopolamin, das Scopoleïn der Tropasäure aus Scopolia japonica und Scopolia atropoides. Dasselbe ist, wie Schmidt und Hesse nachgewiesen haben, mit dem Hyoscin identisch und hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}O_4N$. Es wurden folgende Scopoleïne dargestellt: *Acetylscopoleïn*, $C_8H_{12}O_2N.CO.CH_3$, weifse Krystalle, Schmelzp. 250°. Löslich in Chloroform, Aether und Alkohol. Das Goldsalz ist in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 195 bis 197°. Das *Benzoylscopoleïn*, $C_8H_{12}O_2N.CO.C_6H_5$, ist eine strahlig-krystallinische Masse, welche bei 68 bis 70° schmilzt und in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich ist. Das Chlorhydrat schmilzt bei 249 bis 250° unter Zersetzung. Das Bromhydrat bildet weifse Prismen vom Schmelzp. 245 bis 247°. Das Platinsalz schmilzt bei 200 bis 201°, das Goldsalz bei 188°, das Quecksilbersalz bei 140 bis 142°, das Pikrat bei 200 bis 201°. *Cinnamylscopoleïn*, $C_8H_{12}O_2N.CO.CH:CH.C_6H_5$, erstarrt allmählich krystallinisch. Das Nitrat schmilzt bei 172 bis 173°. *Min.*

N. Orlow. Die Gewinnung des Berberins aus der Wurzel von Hydrastis canadensis [2]. — Es wird empfohlen, die zerkleinerte Wurzel mit dem gleichen Volumen warmen Wassers auszuziehen, den Auszug auf das Gewicht der Wurzel einzuengen, mit NaOH-Lösung zu fällen und aus dem Filtrat mit Salzsäure Berberin-

[1] Bericht über das Jahr 1894, S. 15—18; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 434. — [2] Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 769—770.

chlorhydrat abzuscheiden. Dieses Salz wird mit $Pb(OH)_2$ zersetzt und das Alkaloid mit Alkohol extrahirt. *Min.*

Ernst Schmidt. Ueber das Canadin, ein drittes Alkaloid des Rhizoms von *Hydrastis canadensis* [1]). — Von den Alkaloiden des Rhizoms von *Hydrastis canadensis* sind bisher nur das Berberin und das Hydrastin genauer studirt worden, wogegen über die übrigen alkaloidartigen Bestandtheile dieser officinellen Droge, speciell über das sogenannte Xantopuccin (Canadin), keinerlei positive Angaben vorliegen. Das Canadin ist nicht als Dihydromethylberberin, sondern als ein mit dem Hydroberberin isomeres *Tetrahydroberberin* zu betrachten. Für die Darstellung des *Canadins*, $C_{20}H_{21}O_4N$, aus dem Rohhydrastin wurde die Schwerlöslichkeit seines Nitrates in kaltem Wasser benutzt. Die Base wurde aus siedendem Ligroin und dann aus Alkohol umkrystallisirt und so in weifsen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 132 bis 133° erhalten. In Wasser ist das Canadin unlöslich, es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Salze mit anorganischen Säuren sind in Wasser, besonders bei Ueberschufs von freier Säure, schwer löslich. Die Lösungen der Base und der Salze sind linksdrehend. Das Canadin enthält zwei Methoxylgruppen, und ist nicht identisch mit dem Corydalin, welches vier Methoxylgruppen enthält. *Salze*: Das Sulfat, $C_{20}H_{21}O_4N . H_2SO_4$, bildet grofse, farblose, tafelförmige Krystalle, die in heifsem Wasser leicht löslich sind. Ein zweites Sulfat krystallisirt in nadelförmigen, blafsgelben Krystallen mit 1 Mol. Wasser. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{21}O_4N . HCl$, krystallisirt in weifsen Blättchen, wie das Nitrat. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{20}H_{21}O_4N . HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher Niederschlag; das Goldsalz, $C_{20}H_{21}O_4N . HCl . AuCl_3$, ist rothbraun. Das *Jodmethylat*, $C_{20}H_{21}O_4N . CH_3J$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in blafsgelben Krystallen vom Schmelzp. 228 bis 232°. Das Canadin nimmt am Lichte langsam eine gelbe Farbe an und zeigt einzelne an Berberin erinnernde Reactionen. Bei der Einwirkung von Jod auf Canadin in alkoholischer Lösung entsteht Berberinhydrojodid. Durch Reduction mit nascentem Wasserstoff kann das Canadin in Hydroberberin verwandelt werden. Die Isomerie beider Basen ist nicht durch eine Verschiedenheit in der Structur derselben bedingt, sondern nur durch die verschiedene Lage der chemischen Orte, an denen das Berberinmolekül 4 Atome Wasserstoff zu addiren vermag. Auch das Canadin besitzt den Charakter einer tertiären Base. *Min.*

[1]) Arch. Pharm. 232, 136—154.

H. Orlow. Zur Pharmakochemie von Chelidonium majus[1]. — Zur Darstellung des *Chelidoxanthins* schlägt Verfasser folgenden Weg ein: Die frischen oder getrockneten Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, der saure Auszug mit Pikrinsäure versetzt. Das niedergeschlagene pikrinsaure Chelidoxanthin wäscht man mit Wasser; nach dem Trocknen wird es mit wässerigem Ammoniak bis zur Lösung der Pikrinsäure erwärmt, das Unlösliche wird in heifser Salzsäure gelöst und mit Jodkalium gefällt. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser, verdünntem Ammoniak und Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol oder siedendem Wasser erhält man ein dunkelgelbes Pulver oder braune Krystalle von bitterem Geschmack. Chelidoxanthin zersetzt sich beim Erwärmen, ist löslich in verdünnten Säuren und Alkohol, schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether. Es enthält Stickstoff und verhält sich wie ein Alkaloid. Es ist kein Glycosid. Von neutralem Chromat wird es nicht gefällt. Blühende Pflanzen enthalten am meisten Chelidoxanthin. Zur Darstellung des *Chelilysins* wird der alkalische Auszug der Pflanze mit Tannin oder mit einem Gemenge von Salpetersäure und Phosphormolybdänsäure gefällt, der Niederschlag mit Blei- oder Calciumcarbonat zersetzt und das salzsaure Alkaloid durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei der Zersetzung trat Nicotingeruch auf. Salzsaures Chelilysin giebt weifse Niederschläge mit Quecksilberchlorid und -nitrat und verwandelt sich beim Aufbewahren in ein amorphes Pulver. *L. H.*

H. Behrens. Ueber die mikrochemische Prüfung des Chinins[2]. — Hinsichtlich der Frage, ob das Mikroskop mit Erfolg zur qualitativen Analyse organischer Verbindungen verwendet werden könnte, zeigten die Versuche im Vergleich zu den Reactionen der anorganischen Verbindungen im Allgemeinen eine geringere Empfindlichkeit, zu gleicher Zeit aber einen bedeutenden Gewinn an Zeit und Material. Nur selten sind Operationen nöthig, durch welche die Substanz zur weiteren Untersuchung untauglich wird. Hinsichtlich der Chinaalkaloide: Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin wurde in dieser Beziehung eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt. — I. *Charakteristische Verbindungen.* 1. *Chinin* kann leicht als Sulfat isolirt und erkannt werden. Normales Sulfat ist löslich in 780 Thln. Wasser, krystallisirt beim Abkühlen der heifsen,

[1]) Pharm. Post 27, 437—438; Russ. Zeitschr. Pharm. **32**, 689—691. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 1—12.

wässerigen Lösung in langen, im Allgemeinen ziemlich spitzigen Nadeln von positiver Doppelbrechung und Auslöschung parallel der Axe. Zusatz von Schwefelsäure bewirkt Umbildung in Disulfat (löslich in 11 Thln. Wasser). In zweifelhaften Fällen löst man ein wenig Chinin in verdünnter Schwefelsäure, fügt KJ und KNO_2 zur Ueberführung in das amorphe Perjodid hinzu, überzeugt sich, dafs mittelst Alkohol (ein Tropfen) kein Niederschlag von dichroitischen Flittern entsteht, läfst verdunsten und erhält eine braune Schicht. Giebt man auf einen durchsichtigen Punkt der letzteren einen Tropfen einer Lösung von 10 Thln. Wasser, 4 Thle. Alkohol und 1 Thl. Essigsäure, so entstehen bei Gegenwart einer minimalen Menge von Chinin sofort violette Flecken und hierauf schöne Rosetten und Rhomben (30 bis 300 μ) derselben Farbe (hellgrün, metallisch im reflectirten Licht). Die Krystalle sind dichroitisch. Beim Drehen des Zerlegungsprismas werden die dünnsten Flitter abwechselnd hell und violett bräunlich, die dickeren grau und schwarz. Mit Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin trübt sich die Flüssigkeit, man erhält aber keine ähnlichen dichroitischen Flitter. Ueberschufs an Ammoniak oder $NaHCO_3$ bewirkt in einer Chininsulfatlösung beim Erwärmen Niederschlag des Chinins in kleinen, krystallinischen Körnern, welche beim Erhitzen bis zum Siedepunkt in kleine Tropfen übergehen. — 2. *Chinidin* ist leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure. Nach Zusatz von $NaHCO_3$ bilden sich beim schwachen Erhitzen farblose Rhomben von Chinidin (60 bis 100 μ), aus kleineren Rhomben zusammengesetzt, daher schuppige Flächen und eingekerbte Umrisse; Winkel im Mittel 64°; positiv in der Richtung der langen Diagonale, Auslöschung zwischen dem Nicol'schen Prisma mit dieser Richtung zusammenfallend. Die Gegenwart von Cinchonidin beeinflufst kaum die Krystallisation, dagegen hemmen dieselbe Chinin und Cinchonin. Jodkalium bewirkt in neutraler Chinidinlösung milchige Trübung, dann Ausscheidung von hellen, farblosen, stark lichtbrechenden Krystallen des Jodhydrats (löslich in 1250 Thln. Wasser; gleicht dem Kaliumbitartrat hinsichtlich der Krystallisation und der Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden). Durch Reiben des Objectträgers scheiden die übersättigten Lösungen Krystalle von veränderlicher Form (dreiseitig, tetraëderähnlich; hexagonal; rectanguläre Prismen; Rhomben mit Winkel von 50°) aus, welche alle auf eine Combination eines rhombischen Prismas mit einer hemiëdrischen Pyramide zurückgeführt werden können. Die Auslöschung der Sechsecke fällt mit der längsten Diagonale, jene der Rhomben

mit den langen Kanten zusammen, in welchen Richtungen die Krystalle positiv sind. Die Reaction erfordert mindestens eine halbe Stunde, wird durch Cinchonin und Cinchonidin verzögert und kann durch Chinin verhindert werden. Ferrocyankalium bewirkt einen ähnlichen Niederschlag, wie Jodkalium, und ist das Chinin gewöhnlich schon nach fünf Minuten vollständig gefällt. Das Oxalat, Tartrat und Bitartrat des Chinidins sind viel löslicher, als die analogen Verbindungen des Chinins. — 3. *Cinchonin* (leicht löslich in Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure) wird mittelst Ammoniak amorph, mittelst $NaHCO_3$ in sehr schönen Krystallen (trübe Sphäroide von 50 bis 70 μ, beim Erwärmen Prismen und längliche Sechsecke von 20 bis 50 μ, beim wiederholten Erwärmen vollkommen ausgebildete Prismen von 200 μ Länge und 100 μ Dicke, lebhaften Polarisationsfarben und einer Auslöschung parallel den Prismenkanten; spitzer Winkel der hexagonalen Flitter = 110°) gefällt. Chinin und Chinidin scheiden sich vor dem Cinchonin aus und können die Beobachtung der Cinchoninkrystalle erschweren. Aus einer Lösung eines Gemenges von Cinchonin und Cinchonidin werden durch $NaHCO_3$ (kleine Menge) beim vorsichtigen Erwärmen Cinchonin zuerst, dann gemischte Krystalle und schliefslich reines Cinchonidin gefällt. — 4. *Cinchonidin* (leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure, weniger löslich in Oxalsäure; Tartrat kaum löslich in Wasser und in Seignettesalzlösung) scheidet sich aus den Lösungen mittelst $NaHCO_3$ oder Ammoniaküberschufs in charakteristischen Krystallen (dünne Stäbchen von 40 bis 60 μ, charakteristisch an einer Seite gespalten und verzweigt, oft ausgefaserten Bündeln oder auch einem Fächer ähnlich) aus und läfst sich auch bei Gegenwart einer grofsen Cinchoninmenge leicht nachweisen, da ein grofser Theil des Cinchonidins mit allen obigen Eigenschaften erst nach dem Cinchonin anskrystallisirt. Die Gegenwart von Chinin kann dagegen ein ernsthaftes Hindernifs verursachen. — II. *Trennung und Nachweis der beschriebenen Alkaloide in unreinem Chininsulfat.* Dieser Abschnitt behandelt 1. die Krystallisation des Chininbisulfats, wobei die anderen Alkaloide sich in der Mutterlauge anhäufen. — 2. Die Krystallisation von normalem Chininsulfat aus der Mutterlauge. — 3. Zweite Krystallisation des normalen Sulfats aus der Mutterlauge durch Verdunsten derselben über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Ausziehen der Sulfate des Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins mit einigen Tropfen kaltem Wasser aus dem Rückstand. — 4. Summarischer Nachweis der Verunreinigungen unter Vernachlässigung eines Gehaltes an

Chinidin und Cinchonidin unter 1 Proc.: Die letzte Mutterlauge von 0,1 g Chininsalz wird mittelst Ammoniaküberschufs gefällt, dann schwach erwärmt. Nach ein oder zwei Minuten krystallisiren Chinidin und Cinchonidin in Rhomben, resp. verzweigten Nadeln aus, und schlägt sich ein Rest von Chinin krystallinisch nieder. Bei Anwesenheit von Cinchonin besteht der Rückstand aus amorphen Flocken. Zum summarischen Nachweis des Cinchonins (2 Proc. nothwendig) setzt man $NaHCO_3$ zu, wobei zuerst Chinidin, dann Cinchonin und schliefslich Cinchonidin auskrystallisiren. — 5. Fractionirte Fällung: Man fällt in neutraler Lösung (freie Mineralsäuren mittelst Kaliumacetat entfernt) zunächst das Chinidin am besten mit Jodkalium. Dann behandelt man zur fractionirten Fällung mit $NaHCO_3$, erwärmt auf 40°, worauf sich rectanguläre Stäbchen von Cinchonin ausscheiden. Eventuell auskrystallisirtes Cinchonidin wird durch Kochen mit Wasser gelöst und nach Entfernung des Cinchonins mittelst $NaHCO_3$ ausgefällt. Bei Anwesenheit von viel Cinchonin mufs die Fällung zur vollständigen Trennung ein drittes Mal geschehen. — 6. Fällung oxalsaurer und weinsaurer Salze: Bei genauer Prüfung mufs man den Rest des Chinins mittelst eines Ueberschusses von Kaliumoxalat aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation des normalen Chininsulfats (s. o. II. 2) fällen. Nach wenigstens 10 Minuten wird Chinidin mittelst KJ ausgeschieden, dann mit einem Ueberschufs von Natriumcarbonat verdampft, aus dem Rückstand mit kaltem Wasser die meisten alkalischen Salze ausgezogen und dann zur fractionirten Fällung des Cinchonins und Cinchonidins geschritten. Die Fällung des Chininoxalats (Nadeln) ist rascher, als jene des Tartrats. *Min.*

Zd. H. Skraup und F. Konek v. Norwall. Ueber neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Aethyljodid[1]). — Die Chinaalkaloide, Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und Chinidin, addiren im freien Zustande beim Erwärmen mit Aethylhalogenen blofs 1 Mol. und gehen in ungefärbte Jodide über, die gegen Alkalien sehr beständig und quaternärer Natur sind. Verfasser nennen diese Körper *Jodäthylalkaloide* (z. B. Jodäthylcinchonin). Auch das zweite Stickstoffatom der Alkaloide ist aber tertiär, denn die sogenannten neutralen Jodhydrate der Alkaloide liefern beim Erwärmen mit Jodäthyl salzartige Verbindungen von gelbrother Farbe, die aus je 1 Mol. Base, HJ und C_2H_5J bestehen. Werden diese Salze mit kohlensauren Alkalien versetzt, so spalten sie 1 Mol.

---

[1]) Monatsh. Chem. 15, 37—52.

HJ ab unter Bildung von gelb- bis orangerothgefärbten Substanzen, die mit den weifsen Jodäthyladditionsproducten des betreffenden Alkaloids isomer sind. Diese gefärbten Körper, die Verfasser *Alkaloidäthyljodide* (z. B. Cinchonidinäthyljodid) nennen, reagiren im Gegensatz zu den weifsen Verbindungen alkalisch und werden durch ätzende Alkalien, ja Ammoniak viel leichter weiter zersetzt unter Bildung von jodfreien, in Aether leicht löslichen Basen. Gleich den weifsen werden auch die gelben Jodäthylverbindungen von Silberoxyd leicht entjodet und in stark basisch reagirende Substanzen verwandelt. Diese sind in Wasser sehr leicht löslich, zersetzlich und wurden nicht analysirt; durch HJ werden sie in die ursprünglichen Jodide wieder zurückgeführt und sind deshalb als Ammoniumhydroxyde anzusprechen. Die weifsen Jodäthylverbindungen geben mit HJ gelbliche Salze, die mit jenen, die aus dem Jodhydrat und Aethyljodid entstehen, nicht identisch sind und mit Alkalien wieder die weifsen Monojodäthylate abscheiden. Damit ist bewiesen, dafs das erste Molekül HJ an dieselbe Stelle tritt wie das erste Molekül Jodäthyl. Diese erste, stärker basische Stelle ist die sogenannte zweite Hälfte der Alkaloide, jene, die beim Zerfall durch Oxydation das Cincholoipon liefert, die zweite, schwächer basische die sogenannte erste Hälfte, die in Chinolincarbonsäuren übergeht. — *Cinchonin* liefert folgende Derivate. *Jodwasserstoffsaures Cinchoninjodäthyl*, $HJ . C_{19}H_{22}ON_2$ C_2H_5J, aus Jodäthyl und jodwasserstoffsaurem Cinchonin im Rohr, bildet kurze, dicke Prismen. Bei 200° wird Jod abgegeben, der Körper wird lichter und schmilzt bei 245 bis 250° unter Zersetzung. Verdünnter Alkohol löst in der Hitze, sowie in der Kälte viel leichter, als Alkohol oder Wasser allein. Ausbeute 75 Proc. Liefert mit Ammoniak (auch mit Soda und Aetzkali) *Cinchoninjodäthyl*, $C_{19}H_{22}ON_2 . C_2H_5J$, feine, weiche, orangerothe Nadeln aus Wasser, aus Alkohol orangegelbe Warzen, aus kleinen Prismen bestehend. Bei 170° Schwarzfärbung; Schmelzp. unscharf bei 184°; wird beim langen Liegen, selbst im Dunkeln, braunschwarz; in kaltem Alkohol und kaltem Wasser schwer, in diesen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich. *Cinchonindiäthyljodid* entsteht, wenn man Cinchoninäthyljodid bei mäfsiger Wärme in absolutem Methylalkohol löst, einen kleinen Ueberschufs von Jodäthyl hinzufügt und bei Zimmertemperatur stehen läfst. Gelbe Krystalle aus Alkohol, orangerothe tafelförmige Krystalle aus Wasser, Schmelzp. 267°. In Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer, ziemlich leicht im Wasser und in verdünntem Alkohol, weniger leicht in Holzgeist löslich. *Jodwasserstoffsaures Jodäthyl-*

cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2 . C_2H_5J . HJ + H_2O$, bildet sich, wenn man das weifse Jodäthylcinchonin in verdünnter Salzsäure löst und fein gepulvertes Jodkalium einträgt. Derbe, meist verzerrte, lichtgelbe Prismen vom Schmelzp. 220 bis 222°. Beim Kochen mit Aetzkali, sowie beim Vermischen mit Ammoniak scheidet die wässerige Lösung wieder weifses Jodäthylcinchonin ab. — *Cinchonidin. Jodwasserstoffsaures Cinchonidinjodäthyl*, $HJ . C_{19}H_{22}ON_2 . C_2H_5J$, aus Jodäthyl und jodwasserstoffsaurem Cinchonidin, bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 243°. Die wässerige Lösung des Salzes liefert mit Ammoniak *Cinchonidinäthyljodid*, $C_{19}H_{22}ON_2 . C_2H_5J$, welches aus verdünntem Alkohol in warzenförmig gruppirten Nädelchen von der Farbe des Jodbleies und vom Schmelzp. 175° krystallisirt. Durch Erhitzen des Cinchonidinäthyljodids mit Alkohol und Jodäthyl im Rohr auf 100°, oder durch Einwirkung von Jodäthyl auf das weifse Jodäthylcinchonidin entsteht *Cinchonidindiäthyljodid*, krystallwasserfreie Krystalle vom Schmelzp. 255°. *Jodwasserstoffsaures Jodäthylcinchonidin*, $C_2H_5J . C_{19}H_{22}ON_2 . HJ + H_2O$, entsteht auf Zusatz von Kaliumjodid zur Lösung des weifsen Jodäthylcinchonidins in verdünnter Salzsäure. Feine, hellgelbe Nadeln aus Wasser. Bei 100 bis 130° orangegelb, bei 140 bis 150° unter Jodverlust wieder lichter, Schmelzp. 231° unter starker Zersetzung. Mit Ammoniak übergossen, entsteht wieder das weifse Jodäthylcinchonidin. — *Chinin. Jodwasserstoffsaures Chininäthyljodid*, $HJ . C_{20}H_{24}O_2N_2 . C_2H_5J + 3H_2O$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das jodwasserstoffsaure Chinin. Aus Wasser lichtbräunlich gelbe Blättchen vom Schmelzp. 75 bis 80°; aus Alkohol tiefgelbe Krystalle vom Schmelzp. 234°. In heifsem Wasser sind beide Modificationen leicht, schwieriger in kaltem löslich. Sehr leicht löslich in siedendem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. *Chininäthyljodid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 . C_2H_5J + 3H_2O$, bei der Einwirkung von Ammoniak auf das jodwasserstoffsaure Chininäthyljodid. Lange, gelbe Nadeln. Erweicht bei 85°, Schmelzp. 93°. In Alkohol sehr leicht löslich; leicht löslich in heifsem, schwer löslich in kaltem Wasser. *Chinindijodäthyl*, $C_{20}H_{24}O_2N_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$, bildet sich durch Kochen von gelbem Chininäthyljodid mit Jodäthyl am Rückflufskühler und aus weifsem Jodäthylchinin beim Erhitzen mit Jodäthyl im Rohr. Hellgelbe Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 140°. *Jodwasserstoffsaures Jodäthylchinin* bildet sich durch Auflösen des weifsen Jodäthylchinins in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Jodkalium. Nadeln oder verzerrte Platten. Schmelzpunkt unscharf bei 200°; mit Ammoniak zerlegt, liefert es wieder das weifse Jodäthylchinin. — *Chinidin-*

dijodäthyl, $C_{20}H_{24}O_2N_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$, entsteht durch Erhitzen von weifsem Jodäthylchinidin mit Alkohol und Jodäthyl im Rohr. Harte, hellgelbe Prismen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 134°. Im Vacuum entweicht das Krystallwasser; die Substanz wird dabei dunkelchromgelb, an der Luft wieder hell. *Min.*

Zd. H. Skraup. Ueber die Constitution der Verbindungen von Chinaalkaloiden mit Aethyljodid [1]. — *Jodwasserstoffsaures Cinchoninjodäthyl* wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat entjodet, das Filtrat dann anfänglich unter Zusatz von Eis, später bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat vermischt, so dafs auf 4 Thle. des Cinchoninjodäthyls etwa 8 Thle. festes Permanganat kommen. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde nach einander mit Bleiessig, Quecksilberchlorid und Jodcadmium ausgefällt. Aus dem mit Jodcadmium entstandenen Niederschlag wurde als Hauptproduct ein Körper $C_{12}H_{12}O_2NJ + H_2O$ erhalten, welcher aus Wasser in zugespitzten Prismen von der Farbe des Chromtrioxyds und vom Schmelzp. ca. 200° krystallisirt. Mit Chlorsilber wurde aus diesem Jodid ein aus Wasser in farblosen Prismen krystallisirendes Chlorid vom Schmelzp. 229° gewonnen. Das Jodid erweist sich identisch mit dem aus Jodäthyl und Cinchoninsäure synthetisch dargestellten Additionsproduct. Die Bildung der *Jodäthylcinchoninsäure* bei der Oxydation der additionellen Verbindung von Cinchonin und Jodäthyl beweist, dafs die jodwasserstoffsauren Salze der Chinaalkaloide Alkylhalogene am Chinolinring anlagern, und die unverbundenen Alkaloide bei der Einwirkung von Alkylhalogenen diese mit dem Stickstoff der „zweiten Hälfte" binden. *Min.*

M. E. Grimaux in Gemeinschaft mit Laborde und Bourru. Ueber die Homologen des Chinins; ihre physiologische und therapeutische Wirkung [2]. — Verfasser hat früher in Gemeinschaft mit M. Arnaud gezeigt, dafs das *Cupreïn* aus *China cuprea* ein Phenolalkaloid ist, und dafs sein Methyläther identisch ist mit Chinin. Es ist folgende homologe Reihe von Aethern dargestellt worden:

$C_{19}H_{21}N_2O(OH)$ . . . . Cupreïn
$C_{19}H_{21}N_2O(OCH_3)$ . . . Methylcupreïn (Chinin)
$C_{19}H_{21}N_2O(OC_2H_5)$ . . . Aethylcupreïn (Chinäthylin)
$C_{19}H_{21}N_2O(OC_3H_7)$ . . . Propylcupreïn (Chinpropylin)
$C_{19}H_{21}N_2O(OC_5H_{11})$ . . . Amylcupreïn (Chinamylin).

Nachdem Verfasser früher die Umwandlung des Morphins in Codeïn und Codäthylin bewirkt und Bochefontaine den Nachweis geführt hat, dafs das Codäthylin physiologisch wirksamer ist, als

[1] Monatsh. Chem. 15, 433—436. — [2] Compt. rend. 118, 1303—1306.

seine niedrigeren Homologen, war zu erwarten, dafs sich ähnliche Verhältnisse bei der homologen Reihe der Cupreïnäther zeigen würden. Dies ist durch die physiologische Untersuchung dieser Körper von Laborde und Bourru bestätigt worden. Die toxische Wirkung des Cupreïns bei Meerschweinchen, Hunden und Kaninchen ist nur halb so stark, als die des Chinins, die des Chinäthylins ist stärker und die Giftwirkung des Chinpropylins ist viermal so stark, als die des Chinins. Dieselbe Steigerung zeigt sich in der therapeutischen Wirkung der Homologen bei Patienten, die an Sumpffieber erkrankt waren. Das Chinäthylin ist dem Chinin als Antiperiodicum überlegen, und das Chinpropylin wird vielleicht als sehr starkes Antipyreticum bei continuirlichem Fieber Anwendung finden. *Schr.*

M. E. Grimaux. Ueber Chininchlorhydratsulfat [1]). — Verfasser hat vor zwei Jahren verschiedene complexe Salze des Chinins, z. B. das Chlorhydratsulfat, das Bromhydratsulfat u. a. m., beschrieben und gezeigt, dafs es sich dabei nicht um Gemenge, sondern um einheitliche Körper handelt, da beim Verdunsten der Lösungen im Vacuum die auf einander folgenden Krystallisationen gleiche Zusammensetzung, den gleichen Löslichkeitscoëfficienten und gleichen Krystallwassergehalt zeigen. Da neuerdings Marty trotzdem behauptet hat, dafs das *Chininchlorhydratsulfat* ein Gemisch von neutralem Chlorhydrat und Sulfat sei, ersucht Verfasser den genannten Forscher um Angabe seiner experimentellen Grundlagen hierfür. — In Beantwortung dieser Frage theilt Marty einige Versuche mit, welche ergeben haben, dafs Lösungen von käuflichem Chininchlorhydratsulfat beim Stehen neutrales Chininsulfat auskrystallisiren lassen. *Schr.*

Charles Lepierre. Ueber das Chlorhydrosulfat des Chinins [2]). — Marty hat behauptet, dafs das von Grimaux entdeckte *Chlorhydrosulfat des Chinins* kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch sei. Da das Grimaux'sche Salz eine bedeutende Rolle in der Therapeutik spielt, so hat Verfasser dieses Salz genau geprüft und kommt dabei zu dem Schlufs, dafs man nur Wort für Wort die Angaben von Grimaux zu befolgen braucht, um absolut homogene Krystalle zu erhalten, die der Formel des Chlorhydrosulfates entsprechen. *Tr.*

Jean Baptiste François Rigaud in Paris. Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Doppelsalzen des Chinins. D. R.-P. Nr. 74821 vom 20. Juli 1892 [3]). — Man läfst auf schwefel-

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 190—192. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1138—1139. — [3]) Patentbl. 15, 461.

saures Chinin Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in flüssiger oder gasförmiger Form einwirken; im ersteren Fall wird die erhaltene Lösung bis zur Trockne eingedampft, im letzteren Fall wird das gewonnene Product in einem Luftstrome und dann im luftleeren Raum in Gegenwart von Kali von der überschüssigen Chlor- bezw. Bromwasserstoffsäure befreit. An Stelle des schwefelsauren Chinins kann auch Chinin bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure behandelt werden. Die so erhältlichen Doppelsalze krystallisiren mit 3 Mol. Wasser und zeichnen sich durch ihre grofse Löslichkeit aus, was für die verschiedenen Anwendungsarten des Chinins von grofsem Vortheil ist. *Min.*

A. Wunsch. Ueber das Benzoylchinin [1]). — Das von Schützenberger beschriebene *Benzoylchinin* soll eine harzige, nicht krystallisirende Masse darstellen. Verfasser hat nun dieselbe Verbindung aus reinem Chinin in farblosen Prismen erhalten. Er gab zu diesem Zwecke zu Benzoylchlorid, das im Wasserbade auf 100° erwärmt war, nach und nach gut getrocknetes und fein pulverisirtes Chinin und erhielt so das *Chlorhydrat des Benzoylchinins.* Durch möglichst rasche Behandlung mit kaltem Wasser löst und trennt man das Chlorhydrat von dem Benzoylchlorid, das durch Wasser nur langsam zersetzt wird. Man giebt nun zu der wässerigen Lösung des Salzes so viel Ammoniak, dafs ein geringer Niederschlag entsteht, der die Farbstoffe mit niederreifst, und fällt dann im Filtrat die Benzoylbase durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak. Aus Aether kann man dann die Verbindung krystallinisch erhalten. Das *Benzoylchinin*, $C_{27}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_6H_5CO)N_2O_2$, schmilzt bei 139°, giebt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung; wässerige und verdünnte Salzlösungen sind fluorescirend. Das Benzoylchinin bildet zwei Reihen von Salzen, 1. sehr beständige basische Salze und 2. neutrale Salze, die leicht vom Wasser zersetzt werden. Dargestellt sind vom Verfasser das *neutrale* und *basische* Chlorhydrat, das *basische Salicylat*, *Tartrat* und *Succinat*. *Tr.*

Wilhelm Königs. Ueber hydrolytische Spaltungen des Chinens und Cinchens [2]). — Die Anhydrobasen der China-Alkaloïde, das *Chinen* und *Cinchen*, zeigen in mancher Beziehung eine viel gröfsere Reactionsfähigkeit als die Pflanzenbasen, aus welchen sie entstanden sind. Chinen und Cinchen lassen sich unter Aufnahme von Wasser nach zwei Richtungen spalten. Beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure spalten sie lediglich 1 Mol.

[1]) Compt. rend. 119, 407—409. — [2]) Ber. 27, 900—907; vgl. JB. f. 1893, S. 1625.

Ammoniak ab und gehen dabei über in Derivate des γ-Phenylchinolins (Apochinen und Apocinchen):

$$\underset{\text{Cinchen}}{C_{19}H_{20}N_2} + H_2O = \underset{\text{Apocinchen}}{C_{19}H_{19}ON} + NH_3$$

$$\underset{\text{Chinen}}{C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2} + H_2O + HBr = \underset{\text{Apochinen.}}{C_{19}H_{19}O_2N} + CH_3Br + NH_3$$

Beim Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäurelösung im Rohr auf 170 bis 180° zerfallen Cinchen oder Chinen in Lepidin resp. p-Methoxylepidin und in Merochinen, $C_9H_{15}O_2N$.

$$\underset{\text{Cinchen}}{C_{19}H_{20}N_2} + 2H_2O = \underset{\text{Lepidin}}{C_{10}H_9N} + C_9H_{15}O_2N$$

$$\underset{\text{Chinen}}{C_{19}H_{19}(OCH_3)N_2} + 2H_2O = \underset{\text{p-Methoxylepidin.}}{C_{10}H_8(OCH_3)N} + C_9H_{15}O_2N$$

Diese Spaltung mittelst Phosphorsäure erfolgt namentlich beim Cinchen weit glatter, als die mittelst Halogenwasserstoffsäuren. Die Constitution des *Apocinchens* und *Apochinens* läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit durch die folgenden Formeln ausdrücken:

C_2H_5 C_2H_5 OH N — Apocinchen

C_2H_5 C_2H_5 OH HO N — Apochinen.

Aus der schrittweisen Oxydation des Aethyläthers des Apocinchens zu Aethylapocinchensäure, $C_9H_6N \,.\, C_6H_2(C_2H_5)(CO_2H)(OC_2H_5)$, Lacton der Aethylapocinchenoxysäure, $C_9H_6N \,.\, C_6H_2(OC_2H_5)(COO)(CH.CH_3)$, und Chinolinphenetoldicarbonsäure, $C_9H_6N \,.\, C_6H_2(OC_2H_5)(CO_2H)_2$ (Carboxyle in o-Stellung), ergiebt sich die Anwesenheit zweier direct benachbarter Aethyle in Apocinchen, die dem aufserhalb des Chinolinrestes befindlichen Benzolrest eingefügt sein müssen. Das von E. Besthorn aus o-Methoxybenzoylaceton über o-Methoxy-γ-Phenylchinolin dargestellte o-Oxy-γ-Phenylchinolin erwies sich als identisch mit dem vom Verfasser durch Abbau des Apocinchens gewonnene Phenolchinolin. Damit ist der Zusammenhang des Apocinchens mit dem γ-Phenylchinolin nachgewiesen und festgestellt, dafs das Hydroxyl sich in der o-Stellung zur Bindestelle des Phenolrestes mit dem Chinolinrest befinden mufs. Das aus *Nitroapocinchen* (Schmelzp. 228°)

erhaltene *Amidoapocinchen* (Schmelzp. 220°) wird durch Chromsäure zu Cinchoninsäure oxydirt und enthält also die Amidogruppe aufserhalb des Chinolinrestes. Amidoapocinchen färbt sich mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure dunkelroth; schreibt man diese Färbung der Bildung eines Chinons zu, so dürfte die para-Stelle zum Hydroxyl im Apocinchen selbst blofs durch Wasserstoff, im Amidoapocinchen durch die Amidogruppe besetzt sein. Verfasser ist es gelungen, das Apochinen in Apocinchen überzuführen. Durch Erhitzen von Apochinen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak auf 240 bis 250° entsteht *Bz-4-Amidoapocinchen* (Krystalle aus Alkohol, Schmelzp. 226 bis 228°), welches nach der Methode von E. Fischer und Jennigs[1]) Apocinchen liefert. Es erhält hierdurch die obige Constitutionsformel für Apochinen denselben Grad von Wahrscheinlichkeit, wie die Formel des Apocinchens. Das Chinen wird sowohl aus dem Chinin wie aus dem Conchinin, das Cinchen aus dem Cinchonin und Cinchonidin dargestellt. Das Apocinchen läfst sich jetzt sowohl aus dem Cinchen wie aus dem Chinen — vermittelst des Apochinens — gewinnen, und leiten sich demnach die vier genannten China-Alkaloide vom Cinchen ab. Das *Merochinen*, $C_9H_{15}O_2N$, krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 222° und zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Cincholoipon, $C_9H_{17}O_2N$, von Skraup. Verfasser stellt Derivate beider Verbindungen zum Vergleich kurz tabellarisch neben einander:

Cincholoipon, $C_9H_{17}O_2N$, Schmelzp. ?	Merochinen, $C_9H_{15}O_2N$, krystallisirt, Schmelzp. 222°.
Salzsaures Salz: krystallisirt, schmilzt bei 198 bis 200°.	Krystallisirt nicht.
$HAuCl_4$-Salz: krystallisirt, schmilzt bei 203° unter Gasentwickelung.	Krystallisirt, schmilzt bei ca. 142° unter Zersetzung.
HCl-Salz des Aethyläthers?	Krystallisirt, Schmelzp. 165°.
Acetylverbindung: krystall., schmilzt bei 121°, einbasische Säure.	Krystallisirt, schmilzt bei 110°, einbasische Säure.
Nitrosoverbindung: krystall., schmilzt bei 83 bis 84°, giebt die Liebermann'sche Reaction und ein in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Salz $[C_9H_{15}(NO)NO_2]Ca + 2H_2O$.	Krystallisirt, Schmelzp. ca. 67°, giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, wohl aber ein dem nebenstehenden ähnliches krystallisirtes Salz, $[C_9H_{13}(NO)(NO_2)]_2Ca + 2H_2O$.
Wird von Chromsäurelösung nur schwer angegriffen, momentan aber von Permanganat.	Ebenso.
Reagirt nicht mit Phenylhydrazin.	Ebenso.

[1]) Ber. 26, 2221; JB. f. 1893, S. 1243.

Das Merochinen vermag ebenso wenig wie das Cincholoipon gut charakterisirte Salze mit Metalloxyden zu bilden. Das Merochinen spaltet beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 180° Kohlensäure ab, läfst sich leicht ätherificiren und enthält daher wohl ein Carboxyl, welches durch die stark basischen Eigenschaften des stickstoffhaltigen Restes in seinen Functionen geschwächt ist. Bei der Destillation des Merochinens mit Kalk und Zinkstaub erhält man neben Pyrrolbasen und hochsiedenden Verbindungen geringe Mengen einer bei ca. 160 bis 165° siedenden Base, welche ein Platinsalz vom Schmelzp. 179° liefert und wahrscheinlich β-Aethylpyridin ist. Mit Bromwasser liefert das Merochinen ein Bromderivat vom Schmelzp. 248°. Seiner empirischen Formel nach stellt das Merochinen ein Homologes der Tetrahydronicotinsäure, $C_6H_9NO_2$, dar, mit welcher es einige Aehnlichkeit in seinem Verhalten zeigt. *Min.*

Wilhelm Koenigs. Ueber Merochinen und Cincholoipon [1]). — Aufser durch Hydrolyse des Chinens und Cinchens mittelst Phosphorsäure bildet sich das *Merochinen*, $C_9H_{15}O_2N$, auch neben Cinchoninsäure bei der Oxydation des Cinchonins mit schwefelsaurer Chromsäurelösung. Verfasser isolirte den Körper in Form des *Chlorhydrats seines Aethyläthers*, $C_9H_{14}O_2N.C_2H_5.HCl$, welches bei 164 bis 165° schmilzt. Das Merochinen scheint aus reinem Cinchonin und nicht aus dem häufig beigemengten Cinchotin (Dihydrocinchonin), $C_{19}H_{24}ON_2$, zu entstehen. Durch Erhitzen von Merochinen mit Sublimat und verdünnter Salzsäure auf 250 bis 260° entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff eine Base $C_8H_{11}N$, welche ein gut krystallisirtes Pikrat (Schmelzp. 148 bis 150°) und Golddoppelsalz (Schmelzp. 138°) bildet. Die freie Base ist ein Oel von eigenthümlichem Geruch und vom Siedep. 190 bis 191°. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Das zerfliefsliche Hydrochlorat giebt ein Doppelsalz mit Sublimat (Schmelzp. 106°). Bei der Oxydation der Base mit Permanganat entsteht Cinchomeronsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, vom Schmelzp. 259° und als Nebenproduct *Homonicotinsäure*, $C_5H_3N(CH_3)^{\gamma}(CO_2H)^{\beta}$, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 213 bis 214° krystallisirt. Die Base $C_8H_{11}N$ aus Merochinen ist also ein *γ-Methyl-β-Aethylpyridin*. — In den Mutterlaugen des Apocinchens hat Verfasser eine krystallisirte Base aufgefunden, welche er als *Dihydrocinchen* bezeichnet. Sie krystallisirt aus Aether oder aus 50proc. Methylalkohol und schmilzt

[1]) Ber. 27, 1501—1507.

bei 145°. Das Platinsalz schmilzt noch nicht bei 265°; das Pikrat bei 197°. Gegen 25 proc. wässerige Phosphorsäurelösung bei 170 bis 180° zeigen Dihydrocinchen und Cinchen analoges Verhalten. Sie werden beide gespalten unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser und Bildung von Lepidin; aus dem Cinchen entsteht daneben das Merochinen, aus dem Dihydrocinchen das *Cincholoipon*, $C_9H_{17}O_2N$, welches aus Methylalkohol krystallisirt und bei 236° unter Zersetzung schmilzt. Das Chlorhydrat schmilzt bei 200 bis 201°, das Golddoppelsalz bei 202 bis 203°. Das Dihydrocinchen rührt sehr wahrscheinlich von Dihydrocinchonin (Cinchotin) her, welches dem käuflichen Cinchonin beigemengt war. Auch das *Dehydrocinchen*, $C_{19}H_{18}N_2$, spaltet beim Erhitzen mit Phosphorsäure Lepidin neben einer noch nicht näher untersuchten Base ab. — Das Merochinen enthält sehr wahrscheinlich eine Imidogruppe und ein Carboxyl; demselben liegt das γ-Methyl-β-äthylpyridin zu Grunde. — Verfasser sprach früher die Vermuthung aus, dafs im Cinchen der Kohlenstoff der Methylgruppe des Lepidins mit einem Kohlenstoff des mit dem Lepidinrest verknüpften Atomcomplexes doppelt gebunden sei, dafs in den Anhydrobasen dieselbe Atomgruppirung $C_9H_6N.CH:C:$ vorkomme, wie im Benzylidenlepidin. In den Chinaalkaloiden sind wahrscheinlich diese beiden Kohlenstoffatome einfach gebunden und enthalten die Elemente des Wassers angelagert, entweder in der Gruppirung $C_9H_6N.CH(OH).CH:$ oder $C_9H_6N.CH_2.COH:$. Eine weitere Stütze für diese Ansicht scheint die Beobachtung zu bieten, dafs das Merochinen auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonins auftritt. *Min.*

W. v. Miller und Rohde. Zur Constitution des Cinchonins [1]). — Erwärmt man eine mit verdünnter Essigsäure bereitete Lösung von *Methylcinchonin* und Phenylhydrazin im Wasserbade auf 70°, so entsteht ein *Hydrazon*, $C_{26}H_{30}N_4$, welches aus Methylalkohol in gelben, körnigen Krystallaggregaten vom Schmelzp. 151,5° erhalten wird. Löslich in Säuren mit gelbrother Farbe. Das *Hydrazon des Aethylcinchonins*, $C_{27}H_{32}N_4$, schmilzt bei 152 bis 153°. Die *Hydrazone des Methylchinins* und *Methylchinidins* schmelzen beide zwischen 135 bis 136° und könnten nach Schmelzpunkt und Krystallform identisch sein. Diese Thatsachen zeigen, dafs der Sauerstoff des Cinchonins u. s. w., welcher Hydroxylcharakter zeigt, im Methylcinchonin u. s. w. den Charakter eines Aldehyd- oder Ketonsauerstoffs gewonnen hat. *Min.*

W. v. Miller und Rohde. Zur Constitution des Cin-

[1]) Ber. 27, 1187—1190.

chonins[1]). — Verfasser hatten früher die Ansicht ausgesprochen, dafs der sogenannten zweiten Hälfte der Chinaalkaloide die Constitution

```
                 ..
      CH(C₂H₅).C
     /  .  .     \
 .C—C . C (O H) . N
     \  .        /
      C---------C
      .        ..
```

zukomme. Mit dieser Formel liefs sich u. a. die Bildung des Methylcinchonins aus dem Jodmethylat des Cinchonins durch Hydrolyse erklären. Der Carbonylsauerstoff, der hierbei zur Ausbildung kommt, konnte durch Hydrazonbildung nachgewiesen werden. Ebenso gelang diese hydrolytische Spaltung beim Cinchonin selbst mit grofser Leichtigkeit. Wird *Cinchonin* (75 g) in einer Lösung von 150 g 50proc. Essigsäure und 900 g Wasser im H_2SO_4-Bade 24 Stunden lang unter Rückflufs zum Sieden erhitzt, so erhält man nach dem Uebersättigen mit Alkali in fast quantitativer Ausbeute das erwartete hydrolytische Spaltungsproduct in Form eines noch nicht analysirten Oeles, welches sich mit Diazobenzolsulfosäure und einigen Tropfen Alkali purpurn färbt, beim Erwärmen mit Silberoxyd einen Silberspiegel giebt und mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Hydrazon bildet. Aufser dem Carbonylsauerstoff enthält dieses Spaltungsproduct noch eine Imidgruppe:

```
        .                          .
        C                          C
     /  |  \                    /  |  \
  :C   .C.   C:              :C   .C.   C:
   |    .    |   + H₂O =      |    .    |   + H₂O.
  :C   .C(OH)C:              :C   .CO   C:
     \      /                   \      /
        N                          NH
```

Diese Imidgruppe konnten Verfasser nachweisen, indem es gelang, durch Methylirung zum Methylcinchonin zu kommen. *Min.*

G. Pum. Ueber das Verhalten von Hydrojodcinchonin zu Wasser[2]). — Bei der Spaltung des *Trihydrojodcinchonins* mit Wasser unter gewöhnlichem Druck entsteht Cinchonin neben *Isocinchonin*. Bei der Spaltung mit Wasser unter Druck erhält man dieselben Producte, niemals das von Lippmann und Fleifsner beschriebene Pseudocinchonin. *Min.*

W. Koenigs und J. Hoerlin. Ueber das Cinchotin oder Hydrocinchonin[3]). — Aus reinem *Cinchotin* (weifse Krystalle vom

---

[1]) Ber. 27, 1279—1281. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 446—452. — [3]) Ber. 27, 2290—2292.

Schmelzp. 268°) und Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung erhält man beim Erwärmen auf dem Wasserbade *Cinchotinchlorid*, $C_{19}H_{23}ClN_2$, welches aus Aether schön krystallisirt und bei 85 bis 87° unscharf schmilzt. Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Alkohol und Benzol. *Dihydrocinchen*, $C_{19}H_{22}N_2$, entsteht durch Kochen von Cinchotinchlorid mit alkoholischem Kali unter Rückflufs. Es krystallisirt aus Aether oder aus 50 proc. Methylalkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 145°. Das Pikrat schmilzt bei 195°. Die Base spaltet sich durch Erhitzen mit wässeriger Phosphorsäurelösung auf 170 bis 180° in Cincholoipon und Lepidin, ist also identisch mit dem vom Verfasser aus käuflichem Cinchonin erhaltenen Körper. Bei Oxydation des Cinchotins mit Chromsäure entsteht aufser Cinchoninsäure, deren Bildung schon von Forst und Böhringer[1]) constatirt wurde, in reichlicher Menge das *Cincholoipon* von Skraup (Schmelzp. 236°). Das Chlorhydrat schmilzt bei 198 bis 200°, das Golddoppelsalz (gelbe Nadeln) bei 203°. *Min.*

E. Jungfleisch und E. Léger. Ueber das β-Oxycinchonin[2]). — Zur Gewinnung des *β-Oxycinchonins* erhitzt man Cinchonin mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser versetzt ist, auf 120°. Das Reactionsproduct enthält dann neben den Isomeren des Cinchonins die beiden Oxycinchonine (α u. β). Das β-Oxycinchonin befindet sich unter den in Aether nicht löslichen Basen, die aber schwacher Alkohol löst. Durch Behandlung mit diesen beiden Lösungsmitteln erhält man eine Mischung der beiden Oxycinchonine mit etwas Apocinchonin. Aus dieser Mischung isolirt man das *α-Oxycinchonin* mit Hülfe seines schwer löslichen basischen Chlorhydrates. Aus den Mutterlaugen fällt man dann mit Alkali die Basen und setzt diese in die basischen Succinate um. Beim Krystallisiren derselben setzt sich das wenig lösliche β-Oxycinchoninsalz ab; man reinigt es durch wiederholtes Krystallisiren und wandelt die Base ins Diacetylderivat um. Dieses wird wieder in das Acetat der acetylirten Base verwandelt, das Acetat dann mittelst Ammoniak zerlegt und die Acetylbase mit Aether behandelt. Aus dem ätherischen Auszuge setzt sich dann das β-Diacetyloxycinchonin in Krystallen ab, während die anderen noch beigemengten Producte in der ätherischen Lösung bleiben. Die Acetylverbindung zerlegt man schliefslich durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali. Aus Alkohol wird die Base dann gereinigt. Das *β-Oxycinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, bildet kleine

---

[1]) Ber. 15, 520; JB. f. 1882, S. 1108. — [2]) Compt. rend. 119, 1268—1270

prismatische Nadeln vom Schmelzp. 273°, ist rechtsdrehend. Als zweisäurige Base bildet es zwei Reihen von Salzen. Das *basische Chlorhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HCl + H_2O$, bildet prismatische Nadeln, Schmelzp. 255°; *neutrales Chlorhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HCl + 3H_2O$, quadratische Krystalle; *basisches Bromhydrat* mit 1 Mol. H_2O bildet feine Nadeln, Schmelzp. 248,6°; *neutrales Bromhydrat* ist wasserfrei, kleine Prismen, Schmelzp. 259,7°; *basisches Jodhydrat*, wasserfreie Prismen, Schmelzp. 258°; *basisches Nitrat*, dicke, kurze Prismen; *basisches Sulfat*, mit 4 Mol. H_2O, Nadeln; *Platindoppelsalz*, kleine, orangerothe Nadeln; *Cadmiumchloriddoppelsalz* mit 2 Mol. H_2O, klinorhombische Krystalle; *basisches Oxalat* mit 1 Mol. H_2O, Nadeln; *basisches Succinat* mit 3 Mol. H_2O, Prismen; *basisches Tartrat* mit 1 Mol. H_2O, glänzende Nadeln; *neutrales Tartrat* mit 3 Mol. H_2O, lange, prismatische Nadeln. *Tr.*

Fernand Vial. Ueber das Bromhydrat des Diisobutylcinchonins[1]. — Zur Darstellung dieser Verbindung kann man sich zweier Verfahren bedienen: 1. Man erhitzt 14 g Cinchonin mit 8 g Isobutylbromid und 42 g Isobutylalkohol 36 Stunden lang auf einem kochenden Salzbade am Rückflufskühler. 2. Bessere Ausbeute erlangt man durch dreitägiges Erhitzen von 10 g Cinchonin mit 5 g Isobutylbromid und 10 g Isobutylalkohol im Einschlufsrohr auf 100°. Das Reactionsproduct wird erst zur Entfernung des letzteren mit Wasserdampf, der Rückstand mit Wasser behandelt und schliefslich die Reinigung durch Chloroform bewirkt. Die Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2 . C_4H_9Br + H_2O$ schmilzt bei 176°, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = +125°$, in 1 proc. wässeriger Lösung bei 17°. *Min.*

Florian Ratz. Ueber das Cinchotenin[2]. — Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde Cinchoninbisulfat mit 4 proc. Permanganatlösung oxydirt (Temperatur stets unter 8°) und aus der Oxydationsflüssigkeit nach der Methode von Skraup das Cinchotenin abgeschieden. Bei der Aetherificirung des Cinchotenins mit Natriumäthylat und Jodäthyl wurden schlechte Ausbeuten erhalten. Viel günstigere Ausbeuten ergiebt die Aetherification mit Salzsäure und Alkohol. Man erhält das Chlorhydrat des Aethyläthers, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2 . 2HCl$, Krystalle vom Zersetzungsp. 231 bis 232°, welches durch Zersetzen mit Alkalien das freie *Aethylcinchotenin*, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2$, liefert. Der Aether bildet Nädelchen vom Schmelzp. 210,5°; ist in Aether leichter löslich, als in

[1] J. Pharm. Chim. [5] 30, 52—55. — [2] Monatsh. Chem. 15, 787—802.

Wasser, jedoch schwieriger als in Alkohol; sehr schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol. Das Platinsalz des Aethers, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2.H_2PtCl_6$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen, gelben Nadeln und zersetzt sich über 200°. *Monojodäthylcinchoteninäthyläther*, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2.C_2H_5J$, bildet sich durch Erhitzen des Aethers mit Jodäthyl (1 Mol.) und etwas Alkohol auf ca. 90°, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, dünnen Plättchen, aus Alkohol in lichtgelben Nadeln vom Schmelzp. 212 bis 213°. Bei Anwendung von mehr Jodäthyl mit oder ohne Zusatz von Alkohol entsteht der Körper $[C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2]_2.3C_2H_5J$, welcher aus absolutem Alkohol in hochgelben Nadeln vom Schmelzp. 183° krystallisirt. Wird dieser Körper in heifsem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten Monojodäthylcinchoteninäther vom Schmelzp. 212 bis 213° und aus der Mutterlauge bei weiterer Concentration das *Additionsproduct*, $C_{18}H_{19}(C_2H_5)O_3N_2.2C_2H_5J + H_2O$, gelbe, seideglänzende Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 154° unter Zersetzung. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung auf Aethylcinchotenin. — Durch Erhitzen von Cinchotenin mit Acetylchlorid im Rohr auf dem Wasserbade entsteht das Chlorhydrat des Acetylcinchotenins, $C_{18}H_{19}(C_2H_3O)O_3N_2.2HCl$, ein gelbliches, krystallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver vom Schmelzp. 183 bis 184° unter Zersetzung. Das freie, mit Sodalösung abgeschiedene *Acetylcinchotenin* bildet eine fast farblose, ölige Flüssigkeit und ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Benzoylchlorid erhält man das Chlorhydrat des Benzoylderivats, $C_{18}H_{19}(C_7H_5O)O_3N_2.HCl + H_2O$, weifses, amorphes Pulver vom Schmelzp. 197° unter Zersetzung. Das freie *Benzoylcinchotenin* bildet weifse Flocken vom Schmelzp. 83° und ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Das Cinchotenin reagirt mit Essigsäureanhydrid nicht glatt, weil letzteres eine acetylirende und gleichzeitig auch eine condensirende Wirkung ausübt. Beim Behandeln von Cinchotenin mit Jodwasserstoff entsteht kein Additionsproduct, wie beim Chinin und Cinchonin; die im Cinchoninmoleküle vorhandene doppelte Bindung wird also bei der Oxydation gelöst. *Min.*

E. Jungfleisch und E. Léger. Ueber ein neues Isomeres des Cinchonins [1]). — Läfst man alkoholisches Kali auf das Dibromhydrat des Hydrobromcinchonins nach der Vorschrift von Comstock und Koenigs [2]) reagiren, so bildet sich Cin-

[1]) Compt. rend. **118**, 29—32. — [2]) Ber. **20**, 2521; JB. f. 1887, S. 2204 ff.

chonilin, Cinchonifin, Apocinchonin und wenig von dem neuen Isomeren, das Verfasser als *Cinchonin δ* bezeichnen. Wendet man alkoholisches Natrium oder Natriumalkoholat an, so gewinnt man dieselben Producte, nur Apocinchonin entsteht in etwas gröfserer Menge. Da die Rolle des Alkalis bei diesem Processe nur eine secundäre ist, so kann man eine Zerlegung auch mit wässerigem Alkohol erzielen, ebenso kann man an Stelle des Bromhydrates auch die freie Base verwenden. Kocht man freies Hydrobromcinchonin einige Stunden mit 85 proc. Alkohol, so erhält man erst eine nicht homogene Mischung, dann nach und nach eine trübe Lösung. Nach Abdunsten des Alkohols behandelt man den Rückstand mit überschüssigem Bromwasserstoff, wodurch das nicht veränderte Hydrobromcinchonin als Dibromhydrat abgeschieden wird, während die Mutterlauge die anderen, von der Zerlegung herrührenden Basen enthält. Man macht dieselben mit Natron frei und extrahirt mit Aether, der Apocinchonin ungelöst läfst. Bleibt die gewaschene ätherische Lösung einen Tag stehen, so scheidet sie noch einige Krystalle von Apocinchonin und noch etwas unzersetzt gebliebenes Hydrobromcinchonin ab. Nach dem Abfiltriren von diesen Krystallen und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine ölige Mischung von Cinchonilin und Cinchonin δ. Mit Hülfe der basischen Chlorhydrate läfst sich dieses Gemisch trennen. Das Chlorhydrat von Cinchonin δ ist weniger löslich und krystallisirt langsam aus, während die Mutterlauge dann das Chlorhydrat vom Cinchonilin enthält. Das freie Cinchonin δ krystallisirt aus einer wenig übersättigten, ätherischen Lösung in langen Prismen, schmilzt bei 150°, ist rechtsdrehend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Aether etc. Die Salze sind im Allgemeinen sehr löslich in Wasser, so dafs sie schwer krystallinisch zu erhalten sind. Das Chlorhydrat, Bromhydrat und Oxalat krystallisiren hingegen leicht. *Tr.*

E. Jungfleisch und E. Léger. Ueber das Cinchonifin[1]). — Das *Cinchonifin*, welches ein Isomeres des Cinchonins darstellt, bildet sich aus diesem durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Da bei diesem Verfahren auch noch andere Basen entstehen, so betonen Verfasser, da von anderen Autoren das Cinchonifin mit dem Cinchonin verwechselt worden ist, dafs das Cinchonifin sich bei denjenigen Basen findet, die nicht ätherlöslich sind, und unter den letzteren wieder bei denen, die in 50 proc. Alkohol unlöslich sind. Zur Reinigung krystallisirt man es wiederholt aus starkem

---

[1]) Compt. rend. 118, 536—538.

Alkohol. Man gewinnt es so in kleinen farblosen und glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 273,6°, die in Wasser unlöslich sind, schwach löslich in Alkohol und Aether. Es ist rechtsdrehend. Bei 0,75 g in 100 Vol. Alkohol $\alpha_D = + 201,4^0$. Das Cinchonifin bläut Lackmus, röthet aber nicht Phenolphtaleïn und besitzt den Charakter einer zweisäurigen Base. Das *basische Chlorhydrat* ist sehr löslich, bildet seidenglänzende Nadeln mit 2 Mol. H_2O, das *Chlorzinksalz* bildet orthorhombische Prismen. *Gold-* und *Platinsalz* sind gelbe Fällungen. Das *basische Bromhydrat* ist leicht löslich, besteht aus Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten und bei 221° schmelzen. *Basisches Jodhydrat.* Lange Prismen mit 1 Mol. H_2O. *Basisches Nitrat.* Sehr schöne Krystalle mit 1 Mol. H_2O. *Basisches Sulfocyanat.* Lange Prismen. *Basisches Sulfat.* Prismatische Nadeln mit 2 Mol. H_2O. Schmelzp. 188°. *Basisches Oxalat.* Lange, feine Nadeln mit 1 Mol. H_2O. *Basisches Succinat.* Prismatische Nadeln mit 1 Mol. H_2O. *Basisches Tartrat.* Lange Prismen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp. 209°. *Neutrales Tartrat.* Prismatische Nadeln mit 4 Mol. H_2O. *Chlormethylat.* Farblose Nadeln mit 2 Mol. H_2O. *Jodmethylat.* Farblose Prismen. Schmelzp. 251°. *Dijodmethylat.* Citronengelbe Krystalle mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp. ca. 223°. *Jodäthylat.* Lange, feine Nadeln. Schmelzp. 251°. *Dijodäthylat.* Citronengelb. Schmelzp. 248°. *Brommethylat* enthält 3 Mol. H_2O, Schmelzp. 255°. *Dibrommethylat.* Schmelzp. 218°. Das von Hesse kürzlich beschriebene Homocinchonin hat grofse Analogien mit dem Cinchonifin, so dafs es nothwendig erscheint, diese beiden Basen einmal näher zu vergleichen. *Tr.*

Robert Henriques in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Rhodanzinkdoppelsalzen der Cocaalkaloide. D. R.-P. Nr. 77 437 vom 29. März 1894[1]). — Rhodanzinkdoppelsalze der Cocaalkaloide werden erhalten durch Fällen der wäfsrigen Alkaloidsalzlösungen mit Rhodanzink oder den Gemischen löslicher Zink- und Rhodansalze (z. B. Zinkvitriol und Rhodankalium). Das *Cocaïn-Zinkrhodanat*, $Zn(CNS)_2 + 2\,Coc.\,HCNS$, ist in Wasser sehr wenig, leichter in Mineralsäuren löslich, dagegen völlig unlöslich in einer verdünnten (2- bis 4 proc.) Rhodanzinklösung; es schmilzt bei ca. 80° und zersetzt sich mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien schon in der Kälte in freies Cocaïn, Zinkhydroxyd bezw. -carbonat und das entsprechende Rhodansalz. Aehnlich dem Cocaïn verhalten sich die in den Cocablättern vorhandenen Nebenalkaloide, soweit diese Aether des Ecgonins sind. Die

---

[1]) Patentbl. 15, 884.

Existenz dieser unlöslichen Salze gestattet in bequemer Weise die Abscheidung der Cocaalkaloide aus den Cocablättern. Entweder fällt man die wässerigen Extracte dieser Blätter in der oben angegebenen Weise, oder man laugt die Blätter mit einer Zink- oder Rhodanlösung aus und fällt die Extracte mit einem Rhodan- bezw. Zinksalz. *Min.*

Alfred Einhorn und Richard Willstätter. Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden [1]). — Die bisher aus den Nebenalkaloiden des Cocaïns in reinem Zustande abgeschiedenen Alkaloide haben sich als acylirte Ecgoninmethylester erwiesen, und es war deshalb zu vermuthen, dafs auch andere, bis jetzt noch nicht isolirte Nebenalkaloide des Cocaïns Derivate des Ecgoninmethylesters seien. Unter dieser Voraussetzung versuchten Verfasser, zwecks Vereinfachung der technischen Darstellung des Cocaïns, aus den Nebenalkaloiden direct Ecgoninmethylester abzuspalten. Dies gelingt durch Erhitzen der Nebenalkaloide mit methylalkoholischer Schwefelsäure oder Salzsäure. 50 g Nebenalkaloide werden mit 300 g Methylalkohol und 100 g reiner Schwefelsäure drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückflufs gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, trägt den syrupösen Rückstand in Wasser ein, entfernt die ausfallenden Säuren und Ester, extrahirt die saure Flüssigkeit mit Chloroform, sättigt mit Kaliumcarbonat und extrahirt den öligen *Ecgoninmethylester* mit Chloroform. Das gleiche Resultat wird erzielt, wenn man in die methylalkoholische Lösung der Nebenalkaloide so lange trockene HCl-Säure einleitet, bis die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat, und nun noch zwei Stunden unter Rückflufs kocht. Der Ester wurde in theoretischer Ausbeute erhalten und durch das Chlorhydrat gereinigt. Das Chlorhydrat schmilzt bei 212°, der freie Ester siedet bei 177° unter 15 mm Druck. Wendet man statt des Methylalkohols Aethylalkohol an, so erhält man in Folge einer Massenwirkung den *Ecgoninäthylester*. Cocaïn wird quantitativ in sein höheres Homologes, das *Cocäthylin*, übergeführt, wenn man eine mit Salzsäuregas gesättigte äthylalkoholische Cocaïnlösung zum Sieden erhitzt. *Min.*

C. Liebermann. Zur Abhandlung von Einhorn und Willstätter über die technische Darstellung von Cocaïn aus seinen Nebenalkaloiden [2]). — Das Verfahren von Einhorn und Willstätter ist lediglich das von Liebermann und Giesel [3]) her-

[1]) Ber. 27, 1523—1524. — [2]) Daselbst, S. 2051—2053. — [3]) Ber. 21, 3196; JB. f. 1888, S. 2249 ff.

rührende und auch die von Einhorn und Willstätter behauptete Vereinfachung des Verfahrens von Liebermann und Giesel liegt nicht vor. *Min.*

Alfred Einhorn. Ueber die technische Darstellung des Cocaïns aus seinen Nebenalkaloiden [1]). — Verfasser bemerkt gegen Liebermann, dafs unter Nr. 76 433 auf das in der Ueberschrift genannte Verfahren ein Deutsches Reichs-Patent verliehen worden ist, welches nur in Abhängigkeit von dem D. R.-P. Nr. 47 602 erklärt wurde. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Ecgoninalkylestern. D. R.-P. Nr. 76 433 [2]). — Die sogenannten Nebenalkaloide der Cocapflanze werden mit einer alkoholischen Lösung einer Mineralsäure gekocht. Dabei wird Benzoësäure (oder eine andere Säure) abgespalten und der Ecgoninester gebildet, welcher durch Behandeln mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid leicht in Cocaïn übergeführt werden kann. *Sd.*

Alfred Einhorn und Hans His. Ueber einige in der Benzoylgruppe substituirte Cocaïne [3]). — *o-Chlorcocaïn*, $C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4Cl$, entsteht durch Erwärmen von salzsaurem Ecgoninmethylester mit o-Chlorbenzoylchlorid auf dem Wasserbad. Kleine, weifse Kryställchen vom Schmelzp. 63 bis 64°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{20}O_4NCl.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Blättchen, das *Golddoppelzalz*, $C_{17}H_{20}O_4NCl.HCl.AuCl_3$, gelbe Blättchen. Das *Jodhydrat*, $C_{17}H_{20}O_4NCl.HJ$, wird aus Alkohol in Lamellen vom Schmelzp. 196 bis 197° erhalten. — *o-Chlorrechtscocaïn*, $C_{17}H_{20}O_4NCl$, aus R-Ecgoninmethylester und o-Chlorbenzoylchlorid, bildet compacte, weifse Krystalle. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}O_4NCl.HCl$, Blättchen, schmilzt bei 208°, das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{20}O_4NCl.HCl)_2.PtCl_4$, orangegelbe Nadeln, bei 210 bis 211°, das *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{20}O_4NCl.HCl.AuCl_3$, gelbe Nadeln oder Blättchen, bei 152°. — *m-Nitrococaïn*, $C_{17}H_{20}O_6N_2$, wird durch Behandeln von Cocaïn mit einem Gemisch von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 76 bis 77°. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure m-Nitrobenzoësäure ab. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}O_6N_2.HCl$, bildet prismatische Nädelchen, das *Nitrat*, $C_{17}H_{20}O_6N_2.HNO_3$ (Schmelzp. 164°), weifse Nadeln, das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{20}O_6N_2.HCl)_2PtCl_4$ (Schmelzp. 237°), hellgelbe Blättchen, das *Golddoppelsalz* krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen

---

[1]) Ber. 27, 2960. — [2]) Patentbl. 15, 747. — [3]) Ber. 27, 1874—1879.

vom Schmelzp. 207,5 bis 208°. — *m-Amidococaïn*, $C_{17}H_{22}O_4N_2$, entsteht durch Reduction des m-Nitrococaïns mit Salzsäure und Zinn. Farblose compacte Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 125°. Das *Dichlorhydrat*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 . 2HCl$, prismatische Täfelchen, schmilzt bei 227 bis 228°, das *Dijodhydrat*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 . 2HJ$, gelbes Pulver, bei 219°. — *m-Cocaïnurethan*, $C_{10}H_{16}O_3N . CO . C_6H_4 . NH . CO . OC_2H_5$, aus Amidococaïn und Chlorkohlensäureäthylester in Essigätherlösung, bildet compacte Kryställchen aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 143°. Das *Bromhydrat*, $C_{20}H_{26}O_6N_2 . HBr$, bildet Krystalle. — *m-Oxycocaïn*, $C_{10}H_{16}NO_3 . CO . C_6H_4OH$, aus Diazococaïn, krystallisirt aus Benzol in Blättchen vom Schmelzp. 123°. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{21}O_5N . HCl$, bildet weifse Kryställchen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{21}O_5N . HCl)_2 . PtCl_4$, orangefarbene Blättchen, das *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{21}O_5N . HCl . AuCl_3$, gelbe Krystalle, schmilzt bei 181 bis 182°. *Min.*

Alfred Einhorn und Edwin Stanton Faust. Ueber Rechtscocaïne, welche in der Benzoylgruppe substituirt sind[1]. — *m-Nitro-R-Cocaïn*, $C_{10}H_{16}O_3N . CO . C_6H_4 . NO_2$, wird durch Nitriren des R-Cocaïns als farbloser Syrup erhalten. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}O_6N_2 . HCl$, Krystalle aus Alkohol, schmilzt bei 196 bis 197°, das *Bromhydrat*, $C_{17}H_{20}O_6N_2 . HBr$, krystallwasserhaltige Blättchen, schmilzt bei 198 bis 199°, das *Jodhydrat*, $C_{17}H_{20}O_6N_2 . HJ$, gelbe Blättchen, bei 205 bis 206°, das *Nitrat*, weifse Blättchen, bei 169°, das *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{20}O_6N_2 . HCl . AuCl_3$, gelbe Kryställchen, bei 163°, das *Platindoppelsalz* (Nädelchen) bei 232°. — *m-Amido-R-Cocaïn*, $C_{17}H_{22}O_4N_2$, entsteht durch Reduction des m-Nitro-R-Cocaïns mit Zinn und Salzsäure, und wird aus verdünntem Alkohol in grofsen Krystallen oder in feinen Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117° erhalten. Das *Dichlorhydrat*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 . 2HCl$, schmilzt bei 208 bis 209°, das *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 . 2HCl . 2AuCl_3 + H_2O$, gelbe Kryställchen, zersetzt sich bei 98°. Das *Jodmethylat*, $C_{17}H_{22}O_4N_2 . CH_3J$ (Kryställchen), schmilzt bei 197 bis 198°. *Acetyl-m-Amido-R-Cocaïn*, $C_{19}H_{24}O_5N_2$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 44 bis 45°, das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}O_5N_2 . HCl$, Blättchen vom Schmelzp. 196 bis 197°. *Benzoyl-m-Amido-R-Cocaïn*, $C_{24}H_{26}O_5N_2$, ist ein farbloser Syrup; das Chlorhydrat krystallisirt aus Sprit in Nädelchen vom Schmelzp. 216 bis 217°; das Nitrat bildet Blättchen. *m-Benzolsulfamido-R-Cocaïn*, $C_{23}H_{26}O_6N_2S$, entsteht durch Erhitzen von m-Amido-R-Cocaïn mit Benzolsulfochlorid auf 115°. Gelbliche

[1] Ber. 27, 1880—1887.

Blättchen aus Aether oder verdünntem Alkohol. Schmelzp. 69°. Das Chlorhydrat, $C_{23}H_{26}O_6N_2S.HCl$, gelbliche Kryställchen, ist in Wasser schwer löslich. *R-Cocaïn-Urethan*, $C_{20}H_{26}O_6N_2$, aus Amidococaïn und Chlorkohlensäureester in Essigäther, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 101°. Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{26}O_6N_2.HCl$, ist ein weifses Pulver vom Schmelzp. 214°. *R-Cocaïn-Harnstoff*, $C_{18}H_{23}O_5N_3$, aus salzsaurem Amido-R-Cocaïn und Kaliumcyanat, schmilzt bei 72°, das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{23}O_5N_3.HCl$, bei 135°. *R-Cocaïnphenylthioharnstoff*, $C_{24}H_{27}O_4N_3S$, aus Amidococaïn und Phenylsenföl, bildet mikroskopische Kryställchen vom Schmelzp. 190 bis 193°. *Di-R-Cocaïnharnstoff*, $C_{35}H_{42}O_8N_4S$, entsteht durch Kochen von Amidococaïn mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol und bildet ein feines, gelbliches Pulver vom Schmelzp. 63°. *m-Oxy-R-Cocaïn*, $C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.OH$, bildet sich aus Amidococaïn durch Diazotiren und Erhitzen der wässerigen Diazolösung. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 82°. Löslich in Natronlauge. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}O_5N.HCl$, bildet weifse Kryställchen vom Schmelzp. 201°. *R-Cocaïnazodimethylanilin*, $C_{25}H_{30}O_4N_4$, aus Diazococaïnlösung und Dimethylanilin, krystallisirt aus Alkohol in rothen Blättchen vom Schmelzp. 220°. *R-Cocaïnazodiphenylamin*, $C_{29}H_{30}O_4N_4$, dunkelrothe Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 172 bis 173°; *R-Cocaïnazo-α-Naphtylamin*, $C_{27}H_{28}O_4N_4$, bildet rothe Flocken. *Min.*

Alfred Einhorn und Richard Willstätter. Ueber das Methylbetaïn des Anhydroecgonins [1]). — Bei der Ueberführung von Anhydroecgonin in p-Methylendihydrobenzoësäure und weiterhin in p-Toluylsäure erhielten Einhorn und Tahara [2]) ein Zwischenproduct, $C_{10}H_{15}O_2N$, für welches sie die Constitutionsformel einer p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure aufstellten. Verfasser haben dieses Einwirkungsproduct von Silberoxyd auf das Anhydroecgoninesterjodmethylat wieder untersucht und gefunden, dafs demselben nicht die Constitution einer p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure zukommt, sondern dafs dasselbe den unveränderten Tetrahydropyridinring enthält, und das *Methylbetaïn des Anhydroecgonins* darstellt. Der Körper läfst sich aus dem Jodmethylat ebenso gut, wie mit feuchtem Silberoxyd, auch mit geschlämmtem gelben Quecksilberoxyd schon in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen darstellen, weniger rein durch Erwärmen mit Bleiglätte oder durch Stehen mit Bleiglätte. Das

---

[1]) Ber. 27, 2439—2454. — [2]) Ber. 26, 324; JB. f. 1893, S. 1635.

aus Alkohol umkrystallisirte Betaïn ist krystallwasserhaltig und sehr hygroskopisch; krystallwasserfrei schmilzt es bei 169°; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Methylbetaïn des Anhydroecgonins (I.) bildet sich das *Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters* (II.), welches in gelblichen, langen Prismen vom Schmelzp. 196° krystallisirt und mit dem von Einhorn[1]) durch Kochen von Cocaïnjodmethylat mit Wasser dargestellten Körper identisch ist.

```
              I.                                        II.
              CH                                        CH
   H2C                  CH2                CH2                   CH2
              CH                  + JCH3 =               CH
              ||                                         ||
              CH                                         CH
(CH3)2N                 CH2             (CH3)2N                  CH2
   |          C                                |         C.COOCH3.
   O--------CO                                 J
```

Das Jodmethylat bildet beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wieder das Betaïn zurück. Durch Kochen des Anhydroecgoninmethylesterjodmethylats mit absolutem Aethylalkohol entsteht das *Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters*, $C_{12}H_{20}O_2NJ$, welches farblose Krystalle vom Schmelzp. 177° bildet. Beim Kochen des Jodmethylats des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Natronlauge wird Dimethylamin abgespalten. Beim Erwärmen des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Jodäthyl im Rohr auf 100° wird in der Hauptmenge das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters (Schmelzp. 175 bis 177°) gebildet. Daneben entsteht in geringer Menge das Jodhydrat des Betaïns (Schmelzp. 207 bis 208°), welches ausschliefslich erhalten wurde, wenn bei der Einwirkung von Jodäthyl absoluter Aethylalkohol als Lösungsmittel diente. Beim Kochen des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit Jodäthyl in methylalkoholischer Lösung entsteht das bei 196° schmelzende Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters, in Folge einer ähnlichen Massenwirkung, wie die oben erwähnte Ueberführung eben dieses Jodmethylats in dasjenige des Anhydroecgoninäthylesters. Die halogenwasserstoffsauren Salze des Anhydroecgoninmethylbetaïns sind Halogenmethyladditionsproducte des Anhydroecgonins. Die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das Betaïn erfolgt so, dafs Chlorwasserstoff und Aethylalkohol ähnlich wie Jodalkyle

[1]) Ber. 21, 3042; JB. f. 1888, S. 2244 ff.

wirken; entweder addirt sich direct Chloräthyl, oder es entsteht zunächst das Salzsäuresalz, d. i. Anhydroecgoninchlormethylat, und dieses wird zu dem Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters esterificirt. Bei der Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf das Anhydroecgoninmethylbetaïn erhält man verschiedene Producte, je nachdem man bei der Isolirung derselben die saure Lösung unter sorgfältiger Kühlung oder ohne Kühlung alkalisch macht. Im ersteren Falle entstehen zwei stickstoffhaltige Verbindungen, eine in Aether lösliche syrupöse, noch nicht weiter untersuchte Base, und eine neutral reagirende in Aether unlösliche Verbindung, welche ein farbloses, in Wasser sehr leicht lösliches Oel bildet, und mit Goldchlorid das Golddoppelsalz des Anhydroecgoninmethylesterchlormethylats (Schmelzp. 167°) liefert. Beim Aufnehmen in einer Lösung von Jodwasserstoff in Aethylalkohol und Ausfällen mit Aether lieferte die neutrale Verbindung das Jodmethylat des Anhydroecgoninäthylesters. Diese neutrale Verbindung mufs daher durch Abspaltung von Wasser aus dem Anhydroecgoninmethylammoniumhydroxyd hervorgegangen sein. Wird bei der Isolirung des durch Kochen des Betaïns mit Alkohol und Schwefelsäure gebildeten Reactionsproductes die saure Lösung ohne Kühlung alkalisch gemacht, so tritt eine Zersetzung der neutralen Verbindung ein, unter Bildung von Dimethylamin und p-Methylendihydrobenzoësäureäthylester, $C_{10}H_{12}O_2$, welcher eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 225 bis 227° bildet. — Die Aehnlichkeit des Anhydroecgoninmethylbetaïns mit dem Ecgonin und Anhydroecgonin haben die Verfasser zu der Vermuthung geführt, dafs das Ecgonin (ebenso Nor-Ecgonin, Benzoylecgonin u. a.) und Anhydroecgonin ebenfalls innere Salze sein möchten. Die betaïnartige Constitution wäre durch folgende Formeln auszudrücken:

```
               CH                                    CH
      H2C/           \CH2                  H2C/            \CH2
        |      CH      |                     |      CH2      |
        |      ||      |                     |       |       |
 CH3>N  |      CH      |CH2          CH3>N   |     CHOH      |CH2
 H      \      |      /              H        \      |      /
                C                     |              C
  |             .                     |              .
  O ———————— CO                       O ———————— CO
        Anhydroecgonin                          Ecgonin.
```

Die Bildung von jodwasserstoffsaurem Cocaïn beim Behandeln von Benzoylecgonin mit Jodmethyl würde sich nach folgender Gleichung erklären lassen:

```
           CH                                              CH
H2C                  CH2                        H2C                  CH2
           CH2                                             CH2
CH3>N      CHO————COC6H5 + CH3J = CH3>N        CHO————COC6H5
H                    CH2                          H                    CH2
           C                                        J      C.COOCH3
O————CO
Benzoylecgonin                                   Jodwasserstoffsaures Cocaïn.
```

Min.

Paul Ehrlich und Alfred Einhorn. Ueber die physiologische Wirkung der Verbindungen der Cocaïnreihe[1]). — Die Untersuchungen von Filehne, Ehrlich und Poulsson ergaben, dafs die anästhetische Wirkung des Cocaïns sich nicht auf seine Spaltungsproducte erstreckt. Ehrlich fand später, dafs das Cocaïn (nicht aber seine Spaltungsproducte Ecgonin, Ecgoninester oder Benzoylecgonin) sehr charakteristische Veränderungen der Leber bewirkt, und Falk hat gezeigt, dafs die Benzoylecgonin-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylester sich im Organismus genau wie Cocaïn verhalten. Ganz ebenso verhalten sich auch die von den Verfassern untersuchten Rechtsbenzoylecgoninester. L-Cocaïne, die an Stelle der Benzoylgruppe andere Säureradicale enthalten, wirken mit einer Ausnahme nicht anästhetisch. Desto interessanter mufste es erscheinen, dafs alle diese Verbindungen in gleicher Weise jene charakteristischen Leberveränderungen hervorrufen, die man bis jetzt nur beim eigentlichen Cocaïn kennt. Im Gegensatz hierzu ist die anästhetische Wirkung nur an gewisse Körper der Cocaïnreihe gebunden, und zwar an diejenigen, in denen der Ecgoninäther bestimmte Säureradicale aufgenommen hat, die man zweckmäfsig als anästhesiophore bezeichnen kann. Nach diesen Befunden schien es den Verfassern interessant genug, R- und L-Cocaïn mit Substituenten in der anästhesiophoren Benzoylgruppe darzustellen und ihre physiologische Wirkung zu prüfen. Sie theilen in dieser Beziehung eine ganze Reihe von interessanten Einzelbeobachtungen mit. *Min.*

Pietro Palladino. Ein neues Alkaloid im Kaffee[2]). — Dasselbe wird vom Verfasser *Coffearin* genannt und hat die durch die Formel $C_{14}H_{16}O_4N_2$ ausdrückbare Zusammensetzung. Das Alkaloid ist in Wasser und im verdünnten Alkohol leicht löslich, aus concentrirtem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, die aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfliefsen und im

---

[1]) Ber. 27, 1870—1873. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 399—403.

Lichte braun werden. Es schmilzt unter starker Zersetzung bei 140°. Die wässerige Lösung des Alkaloids reagirt schwach alkalisch und zeigt kein Drehungsvermögen. Die physiologischen Wirkungen des Coffearins sind noch nicht hinreichend erforscht, um die Aufstellung bestimmter Sätze zu gestatten. *Min.*

Ernest Barillot. Ueber eine neue Reaction des Colchicins [1]). — Eine Reaction, die Verfasser in Gemeinschaft mit Chastaing im Jahre 1885 für Morphin und Codeïn angegeben hat, ist von ihm neuerdings an anderen Alkaloiden geprüft worden, wobei sich ergab, dafs aufser den genannten Alkaloiden auch das *Colchicin* diese Reaction zeigt. Die erwähnte Reaction besteht darin, dafs man das Alkaloid mit 0,25 g Oxalsäure und 1 ccm Schwefelsäure verreibt und die Mischung in einem geschlossenen Rohre eine Stunde im Oelbad auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt, mit Wasser verdünnt, wird gelb und trübe, auf Zusatz von Alkali roth. Säuert man nunmehr schwach mit Essigsäure an, so verschwindet die rothe Färbung und man erhält eine schwach gelbe Färbung. Beim Schütteln mit Chloroform entzieht dieses der Flüssigkeit einen gelben Stoff, der nach dem Abdunsten des Chloroforms zurückbleibt und, mit Salpetersäure (1,4) behandelt, eine rosaviolette Färbung giebt. Mit 1 mg Colchicin kann diese Reaction zehn Mal wiederholt werden, sie ist sehr empfindlich. *Tr.*

James J. Dobbie und Alexander Lauder. Corydalin. Oxydation mit Kaliumpermanganat [2]). — Verfasser haben das *Corydalin* in wässeriger Lösung mit Permanganat oxydirt und haben neben Ammoniak und anderen organischen, noch nicht näher untersuchten Säuren eine neue Säure isolirt. Dieselbe bezeichnen sie als *Corydalinsäure*, sie entspricht der Formel $C_{19}H_{21}NO_{12} + 3H_2O$ und bildet flache, sechsseitige Prismen vom Schmelzp. 175 bis 180°. *Salze*: $C_{19}H_{19}NO_{12}K_2$, seideglänzende Nadeln; $C_{19}H_{17}NO_{12}Ag_4$, dieses normale Salz bildet eine krystallinische Fällung, das saure Salz, $C_{19}H_{19}NO_{12}Ag_2$, eine dicke Masse von kurzen Nadeln; $C_{19}H_{17}NO_{12}Ba_2$, feine Krystalle; $C_{19}H_{19}NO_{12}Ba$ erhält man krystallinisch aus verdünnten Lösungen; $C_{19}H_{17}NO_{12}Pb_2$, weifse, gelatinöse, jedoch krystallinisch werdende Masse. Bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung ergab die Säure vier Methoxylgruppen, so dafs sie der Formel $C_{11}H_5N(OCH_3)_4.(COOH)_4$ entsprechen dürfte. Wird Corydalinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure drei Stunden lang erhitzt, so scheiden sich nach

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 514—516. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 57—65; Chem. News 69, 34—35.

dem Erkalten lange, seideglänzende Nadeln ab, die aus einer stickstofffreien Säure bestehen, für welche Verfasser den Namen *Corydalsäure* vorschlagen. Die Corydalsäure, $C_9H_{10}O_8$, schmilzt bei 200° unter Zersetzung, sie reducirt Silber- und Kupfersalze. Die Gewinnung von Salzen bereitet Schwierigkeiten. Dargestellt sind das *Bleisalz*, $C_9H_6O_8Pb_2$, und das *Baryumsalz*, $C_9H_6O_8Ba_2$; letzteres wurde jedoch nicht rein erhalten. Aus den Reactionen der Corydalsäure ergiebt sich, dafs dieselbe (OH)- und (COOH)-Gruppen enthält. Da sie beim Erhitzen mit Kalk ein Phenol giebt, so mufs sie ein Benzolderivat sein. Sonach dürfte dieser Säure vielleicht die Formel $C_6H_3(OH)_2(COOH)_3$ zukommen. Verfasser nehmen ferner an, dafs in dem Alkaloid Corydalin ein Naphtochinolinderivat vorliegt, und dafs, wenn das Alkaloid oxydirt wird, man zu Phenylpyridindicarbonsäuren kommt. *Tr.*

James J. Dobbie und Alexander Lauder. Corydalin [IV.] [1]). — Bei Behandlung mit nascirendem Chlor bildet Corydalin ein Monochlorderivat, $C_{22}H_{28}O_4NCl$, welches aus Wasser in flachen Prismen krystallisirt. Die specifische Drehung beträgt + 311°. — Wenn man nach der Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat die Mutterlauge, aus der sich Corydalinsäure abgeschieden hat, mit Ammoniak neutralisirt und mit Bleiacetat fällt, so entsteht ein Niederschlag. Aus diesem wurde durch Behandlung mit H_2S und Eindampfen des Filtrats von PbS zuerst etwas Corydalinsäure erhalten. Darauf scheidet sich eine Krystallmasse aus, welche hauptsächlich aus *Hemipinsäure*, identisch mit der Säure aus Narcotin, besteht. Daneben ist noch eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen, nicht näher untersuchten Säure vorhanden. Die vom Bleiniederschlag filtrirte Mutterlauge setzt beim Eindampfen langsam Krystalle einer neutralen Substanz der Formel $C_{11}H_{13}O_3N$ ab, welche zwei Methoxylgruppen enthält und wahrscheinlich ein Oxyderivat des Dimethoxyisochinolins ist. Die fernere Untersuchung der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Corydalinsäure ergab, dafs das Hauptproduct der Zersetzung Protocatechusäure ist. — Die Verfasser nehmen an, dafs die Corydalinsäure, $C_{11}H_5N(OCH_3)_4(COOH)_4$, einen Benzol- und einen Pyridinring enthält. Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff wird der Benzolring in Form von Protocatechusäure abgespalten, während der stickstoffhaltige Ring in Ammoniak und die früher beschriebene stickstofffreie Säure gespalten wird. Das Auftreten von Hemipinsäure unter den Oxydationsproducten des Corydalins ist auf die Oxydation

[1]) Chem. News 70, 288.

des Benzolrings der Corydalinsäure zurückzuführen. Die Untersuchung der neutralen Verbindung zeigt, dafs zwei von den Methoxylgruppen der Corydalinsäure an den Pyridinring gebunden sind. Es ist deshalb wahrscheinlich, dafs Corydalin ein Alkaloid desselben Typus wie Papaverin, Narcotin und Hydrastin ist, dafs es aber eine einfachere Constitution als diese Alkaloide besitzt, indem der Isochinolin- und der Benzolring direct an einander gebunden zu sein scheinen und nicht durch ein zwischengeschobenes Kohlenstoffatom. *Min.*

James J. Dobbie und Alexander Lauder. Die Alkaloide von Corydalis cava. Corybulbin [1]). — Das Corybulbin kann aus dem käuflichen Corydalin entweder durch Auflösung in Salzsäure, Fällung des Corydalins mit Natronlauge und Sättigung des Filtrats mit Kohlensäure oder dadurch erhalten werden, dafs man das Rohcorydalin wiederholt mit heifsem Alkohol extrahirt, welcher die Hauptmenge des Corydalins löst, und den Rückstand in viel siedenden Alkohol löst, aus welchem sich das Corybulbin als ein feines Krystallmehl ausscheidet. Das *Corybulbin* wird durch Umwandlung in das Chlorhydrat, Umkrystallisation desselben und Zersetzung durch Ammoniak gereinigt. Corybulbin ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methyl- und Alkylalkohol, fast ganz unlöslich in Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heifsem Benzol, löslich in kaustischen Alkalien. Eine alkoholische Lösung des Alkaloids reducirt schnell eine warme Silbernitratlösung. Bei 210° erweicht Corybulbin, schmilzt aber erst bei 238 bis 240°. Eine Lösung des Alkaloids in Chloroform ist rechtsdrehend. Das Corybulbin hat die Formel $C_{21}H_{25}O_4N$. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N.HCl$, scheidet sich in nadelförmigen Krystallen beim Auflösen des Alkaloids in heifser verdünnter Salzsäure aus und ist wenig löslich in Wasser. Das saure Sulfat, $C_{21}H_{25}O_4N.H_2SO_4$, ist gleichfalls wenig löslich in heifsem Wasser und scheidet sich aus demselben beim Erkalten in langen Prismen aus. Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{25}O_4N)H_2PtCl_6$, bildet einen hellgelben Niederschlag. Das Jodmethylat, $C_{21}H_{25}O_4N.CH_3J$, eine hellgelbe, krystallinische Substanz, entsteht bei Digestion des Alkaloids mit einer Mischung aus absolutem Alkohol und Methyljodid. Beim Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt 1 Mol. Corybulbin 3 Mol. Jodmethyl. *Min.*

A. Partheil. Ueber Cytisin und Ulexin. II. [2]). — Verfasser hat früher [3]) gezeigt, dafs Cytisin und Ulexin identische Verbindungen

[1]) Chem. News 70, 287. — [2]) Arch. Pharm. 232, 161—177. — [3]) Arch. Pharm. 230, 448; JB. f. 1892, S. 2426 ff.

sind. Die Vergleichung der von G. Stange studirten krystallographischen Eigenschaften des Cytisinnitrats, Cytisinhydrobromids und Cytisin-d-tartrats mit den entsprechenden Ulexinsalzen ergab die völlige Uebereinstimmung der Krystallform der respectiven Salze. Das d-Tartrat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und ist in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich. — Entgegen früheren Angaben verhalten sich Cytisin und Ulexin auch gegenüber Brom völlig gleich. Bei der Einwirkung von Brom auf Cytisin in alkoholischer Lösung entsteht zunächst das *Perbromid des bromwasserstoffsauren Dibromcytisins*, $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 . HBr + 2Br + {}^1/_2 H_2O$, ein orangefarbenes, mikrokrystallinisches Pulver, welches beim Digeriren mit verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade das *bromwasserstoffsaure Dibromcytisin*, $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 . HBr + {}^1/_2 H_2O$, Nadeln vom Schmelzp. 223°, liefert. Das freie *Dibromcytisin*, $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 + 3H_2O$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt in weifsen Warzen vom Schmelzp. 63°. *Dibromcytisinnitrat*, $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 . HNO_3$, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197° unter Zersetzung. *Acetyldibromcytisin*, $C_{11}H_{11}ON_2Br_2 . COCH_3$, bildet grüngelblich gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 164°. *Dibromcytisinplatinchlorid*, $(C_{11}H_{12}ON_2Br_2)_2 H_2PtCl_6$, ist dem Platinsalmiak sehr ähnlich. Das *Goldsalz*, $C_{11}H_{12}ON_2Br_2 . HAuCl_4$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in braunrothen Schüppchen. Barytwasser, feuchtes Silberoxyd und Silbernitrat sind, selbst beim Kochen, ohne Einwirkung auf das Dibromcytisin, durch alkoholische Kalilauge wird bei 150 bis 170° Bromkalium abgespalten. Beim Erwärmen von Cytisinnitrat mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade entsteht *Nitronitrosocytisin*, $C_{11}H_{12}ON_2 . NO . NO_2$, welches aus Wasser in blafsgelben Schüppchen vom Schmelzp. 237° krystallisirt. *Min.*

P. C. Plugge. Ueber die Identität von Sophorin und Cytisin [1]). — Das *Sophorin*, welches aus den Samen von *Sophora tomentosa L.* gewonnen wird, erwies sich in allen Beziehungen identisch mit Cytisin. Wie van de Moer zuerst bewiesen und Partheil bestätigt hat, sind auch Cytisin und Ulexin identisch. Das Cytisin kommt also aufser in Cytisus Laburnum und anderen Cytisusspecies auch in Ulex europaeus und in Sophora tomentosa vor. *Min.*

A. Partheil. Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin [2]). — Den Ausführungen von Plugge gegenüber hält der Verfasser nochmals seinen Prioritätsanspruch für den Nachweis der Identität

[1]) Arch. Pharm. 232, 444—460. — [2]) Daselbst, S. 486—488.

von Cytisin und Ulexin aufrecht. Van de Moer hat für Cytisin die falsche Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ aufgestellt; erst der Verfasser hat nachgewiesen, daſs beiden Alkaloiden die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zukommt. *Min.*

P. C. Plugge. Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin [1]). — A. Partheil. Zur Frage der Identität von Cytisin und Ulexin [2]). — Fortsetzung der Discussion über die Frage, wem die Priorität in dem Nachweis der Identität beider Substanzen zukommt. *Min.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Die Chemie der Ipecacuanha [3]). — Eine Erforschung der Ipecacuanha vom chemischen Standpunkte aus ist zuerst von Pelletier ausgeführt worden, der als wirksame Substanz das Emetin daraus isolirte. Dieses Product war indessen wenig mehr als ein alkoholischer Extract der Droge. Später erhielten Pelletier und Magendie ein reineres Product von ausgesprochen basischem Charakter, das von Dumas analysirt und mit der Formel $C_{15}H_{24}NO_4$ belegt wurde. Die zu diesen und späteren Untersuchungen dienende Ipecacuanha rührte wahrscheinlich von Pflanzen der Gattung *Cephaëlis* aus Brasilien her; als dann die brasilianische Droge seltener und theurer wurde, wurde aus Neu-Granada ein als *Ipecacuanha Cartagena* bezeichnetes von einer anderen Species von *Cephaëlis* stammendes Product eingeführt. Letzteres ist 1869 von Lefort untersucht und daraus ein mit dem Emetin Pelletier's identisch befundenes Alkaloïd isolirt worden. Lefort's Methode bestand in einer Behandlung des alkoholischen Extractes mit Kalilauge (?) und Chloroform; der Chloroformrückstand wurde sodann zur Befreiung von harzigen Substanzen mit verdünnten Säuren aufgenommen und die Base hieraus mit Ammoniak gefällt. Dies Product war ein weiſses bis graues Pulver von bitterem Geschmack, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Kali- und Natronlauge, schwieriger in Ammoniak; mit Salpetersäure bildet es ein schwer lösliches Salz. Später hat Glénard den basischen Bestandtheil der Ipecacuanha durch Behandlung mit Kalk und Aether extrahirt und in guter Ausbeute ein Product erhalten, das durch Krystallisation seines Chlorhydrats gereinigt wurde. Die Analyse der so gereinigten Base führte zu der Formel $C_{15}H_{22}NO_2$ und zu der Erkenntniſs, daſs bei den früheren Untersuchungen des Emetins noch unreine Producte vorgelegen hatten. Die Frage nach der Reinheit

---

[1]) Arch. Pharm. 232, 557—558. — [2]) Daselbst, S. 558—559. — [3]) Pharm. Trans. 54, 111—115; vgl. JB. f. 1893, S. 1647.

und Individualität dieser Producte hat dann noch weitere Untersuchungen von Lefort und Wurtz, von Podwissotzki und von Kunz-Krause hervorgerufen. Verfasser haben nun bereits früher nachgewiesen, dafs sowohl in der brasilianischen als in der aus Neu-Granada stammenden Ipecacuanha mindestens zwei Alkaloide vorhanden sind, von denen das eine in Aetzalkalien löslich und krystallisirbar ist, aber nicht krystallisirbare Salze bildet, während das andere in Aetzalkalien unlöslich und nicht krystallisirbar ist, aber krystallisirende Salze bildet. Das erstere wird *Cephaëlin*, das letztere *Emetin* genannt. Die Methode zur Reindarstellung dieser Basen ist die folgende: Der alkoholische Extract der Droge wird mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat eingedampft und mit verdünnten Säuren aufgenommen. Die Lösung wird mit Ammoniak alkalisirt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand nochmals mit Säuren aufgenommen und mit Soda gefällt; das so erhaltene Basengemisch betrug 1,34 Proc. Die saure Lösung dieses Productes wurde nun zur Trennung der Basen mehrfach mit Natronlauge und Aether geschüttelt, der ätherlösliche Theil in sein Chlorhydrat verwandelt und letzteres umkrystallisirt, die ätzalkalische Lösung wird angesäuert und mit Ammoniak gefällt. Das alkaliunlösliche Emetin ist ein farbloses, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Sein Chlorhydrat wird bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung krystallinisch erhalten; das Nitrat ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Analyse und Titration mit Salzsäure ergaben für das Emetin die Formel $C_{15}H_{22}NO_2$; es ist offenbar identisch mit dem von Glénard (s. o.) erhaltenen Product. Das alkalilösliche Cephaëlin krystallisirt aus concentrirter ätherischer Lösung in kleinen seidigen Nadeln, die bei 96 bis 98° schmelzen. In Aether ist es schwerer, in Petroläther leichter löslich als das Emetin. Seine Salze krystallisiren nicht. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{20}NO_2$. Beide Basen wirken emetisch; das Emetin des Handels ist ein Gemisch der beiden Alkaloide Emetin und Cephaëlin. *Schr.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Die Chemie der Ipecacuanha [1]). — Seit ihrer letzten Publication (s. o.) haben Verfasser gröfsere Mengen der beiden Alkaloide, Emetin und Cephaëlin, dargestellt und nachgewiesen, dafs die Chlorhydrate beider Basen aus stark salzsauren Lösungen leicht krystallinisch erhalten werden. Die Analyse des in feinen rhombischen Krystallen erhaltenen

[1]) Pharm. Trans. 54, 373—374.

Cephaëlinchlorhydrats ergab die Formel: $C_{14}H_{20}NO_2.HCl + 3H_2O$. Der weitere Theil der Arbeit ist polemischer Natur und wendet sich gegen Prioritätsreclamationen von Kunz-Krause, der in der früheren Publication der Verfasser eine ungerechtfertigte Kritik seiner Arbeit über die Ipecacuanha erblickt hat. *Schr.*

H. Kunz-Krause. Beiträge zur Kenntnis des Emetins [1]. — Zur Wahrung der Priorität gegenüber Paul und Cownley recapitulirt Verfasser die Schlufssätze aus seiner vor sieben Jahren veröffentlichten Arbeit und vervollständigt dieselben durch folgende vorläufige Ergebnisse weiterer Untersuchungen: 1. Emetin liefert wie mit Jodmethyl auch mit Jodäthyl ein Additionsproduct *Aethylemetoniumjodid*, $C_{30}H_{40}(C_2H_5)N_2O_5J$, aus dem mittelst feuchtem Ag_2O die Base *Aethylemetoniumhydrat*, $C_{30}H_{40}(C_2H_5)N_2O_5.OH$, erhalten wird. — 2. Das Verhalten des Emetins gegen Benzoylchlorid, ferner die Darstellung einer S-haltigen Farbbase und die Löslichkeit des Emetins in Alkalien, bezw. deren Carbonaten, machen die Gegenwart von OH im Emetin wahrscheinlich. — 3. Emetin enthält vier Methoxylgruppen, wie nach Zeisel ermittelt wurde. Da nun Emetin 5 At. Sauerstoff und $(OCH_3)_4$ enthält, so wird indirect bewiesen, dafs das fünfte O-Atom als OH zugegen ist. Emetin besitzt daher die vorläufige Constitutionsformel $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4.OH.N$. — 4. Das Auftreten eines intensiven Moschusgeruchs beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure macht es wahrscheinlich, dafs im Emetin ein dem von Baur zur Darstellung von künstlichem Moschus verwendeten Tertiärbutyltoluol verwandter Kern vorhanden ist, der dabei als Trinitroverbindung abgeschieden wird. Die Versuche wurden mit einheitlichem, amorphem Emetin nach Podwissotzki ausgeführt. *Min.*

E. Merck. Ueber Ephedrin [2]. — Das von Nagai aus der Ephedra isolirte Alkaloid hat Verfasser aus *Ephedra vulgaris* in gröfserer Menge dargestellt. Es bildet eine bei 255° ohne Zersetzung siedende krystallinische Masse, das Chlorhydrat schmilzt bei 214 bis 215°, das Platindoppelsalz bei 183 bis 184°, das Goldsalz bei 128 bis 131°. Die Elementaranalyse ergab für das Chlorhydrat die Formel $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat scheidet sich eine Nitrosoverbindung ab. Mit Jodalkylen vereinigt sich das Ephedrin zu

---

[1] Schweiz. Wochenschr. Pharm. **32**, 361—362; Chem. Centr. **65**, **II**, 764. — [2] Gesch.-Ber. über d. Jahr 1893, S. 13—18; Ref.: Chem. Centr. **65**, **I**, 470—471.

Ammoniumjodiden: mit Jodmethyl entsteht das *Ephedrindimethylammoniumjodid*, $C_{10}H_{14}NO(CH_3).CH_3J$. — Kocht man die Lösung des Golddoppelsalzes, so bildet sich neben Methylamin Benzaldehyd, der weiter zu Benzoësäure oxydirt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird Ephedrin in Methylamin und ein Oel von benzylchloridähnlichem Geruche gespalten. Die Constitution des Ephedrins ist bisher noch nicht aufgeklärt. *Schr.*

M. Tanret. Ueber das Ergotinin [1]. — Im Mutterkorn sind von verschiedenen Forschern eine Reihe von Alkaloiden aufgefunden worden, die mit dem Namen: Ergotin, Ecbolin, Pikrosclerotin, Cornutin bezeichnet wurden. Wie Verfasser zeigen will, reduciren sich alle diese Körper auf das eine von ihm entdeckte *Ergotinin*. Jm Jahre 1865 isolirte Wentzell aus dem Mutterkorn zwei Alkaloide, die Ergotin und Ecbolin genannt wurden. Beide Körper sind nach späteren Untersuchungen von Manassewitz und von Dragendorff und Podwissotzki als identisch zu betrachten. Das Ergotin ist nach Manassewitz ein schwarzbraunes Pulver; es fehlen ihm alle Kriterien eines chemisch reinen Körpers. 1875 hat dann Verfasser das Ergotinin aus dem Mutterkorn gewonnen, das in seinem Verhalten dem Ergotin Wentzells nicht entsprach. Kurz darauf entdeckten Dragendorff und Podwissotzki den rothen Farbstoff Sclererythrin und gaben zunächst der Ansicht Ausdruck, dafs das Ergotinin ein Gemisch dieses Körpers mit anderen Substanzen sei, ein Irrthum, da das Ergotinin *farblos* ist und nur bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und etwas Aether eine rothbraune Färbung giebt, die bald in Violett und Blau übergeht. Dagegen isolirten nunmehr Dragendorff und Podwissotzki aus ihrem Sclererythrin in geringer Menge ein Alkaloid, das sie *Pikrosclerotin* nannten. Letzteres wurde von Blumberg näher studirt, welcher fand, dafs es dieselben toxischen und Farb-Reactionen giebt wie das Ergotinin; es ist also mit letzterem wahrscheinlich identisch. 1884 hat sich dann Kobert mit Untersuchungen über das Mutterkorn beschäftigt und aus demselben neben Ergotinsäure und Sphacelsäure das Alkaloid *Cornutin* gewonnen. Dieses sollte der Träger der physiologischen Wirkung des Ergotinins sein. Kobert giebt indessen zu, dafs sein Cornutin nur „physiologisch", nicht chemisch rein, vielmehr vielleicht mit anderen Alkaloiden gemengt sei. Es ist chemisch nicht charakterisirt, Verfasser hält es für verunreinigtes Ergotinin, das sich beim Eindampfen an der Luft that-

[1] J. Pharm. Chim. [5] 30. 229—235.

sächlich so verändert, dafs es dem Cornutin ähnlich wird. Zu der Folgerung, dafs Ergotinin, Pikrosclerotin und Cornutin identisch seien, ist neuerdings auch Keller[1]) gelangt. Verfasser wehrt sich indessen mit Energie gegen den Vorschlag Keller's, den Namen Cornutin anzunehmen, vielmehr scheint ihm nach obiger geschichtlicher Darlegung der von ihm gewählte Namen Ergotinin als der einzig mögliche. Auch im Uebrigen weicht Verfasser in einigen unwesentlichen Punkten von Keller ab, mit dessen hauptsächlichsten Angaben er indessen übereinstimmt. *Schr.*

A. Ehrenberg. Ueber Alkaloide der Calabarbohnen[2]). — Das *Eserin* oder *Physostigmin* der Calabarbohnen, der Samen von Physostigma venenosum, zersetzt sich, besonders bei Gegenwart von Alkali, ungemein schnell. Dabei entsteht ein rother Farbstoff, das „*Rubreserin*“, welcher in das *Eserinblau* übergeht. Eine Röthung findet nicht statt, wenn man die Lösung eines Eserinsalzes unter Luftabschlufs im Wasserstoffstrom mit Alkali destillirt, es wird dabei Methylamin und Kohlendioxyd abgespalten. In der rückständigen Flüssigkeit findet sich eine neue Basis, das *Eserolin*, farblose Krystalle, die mit wenig Feuchtigkeit roth werden. Beim Erhitzen des Eserins mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht neben Eserolin Methylharnstoff. Diese Zersetzung steht im Zusammenhange mit der Spaltung des Eserins in Methylamin und Eserolin: $C_{15}H_{21}N_3O_2 + H_2O = CO_2 + CH_3NH_2 + C_{13}H_{18}N_2O$, und macht für das Eserin die Formel wahrscheinlich: $CO\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CH_3}{NH.C_{13}H_{16}NO}$. Eserin bildet bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in Alkali rothe Nadeln von Rubreserin, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, welches durch ein braunes Zwischenproduct in Eserinblau übergeht, letzteres ist ein echter Farbstoff, der Seide und Wolle direct färbt. *Eseridin*, welches ebenfalls in den Calabarbohnen vorkommt, spaltet ebenfalls beim Kochen mit Alkali Methylamin und Kohlendioxyd ab, liefert jedoch bei der Oxydation kein Rubreserin. *Eseramin*, $C_{16}H_{25}N_4O_3$, wurde ebenfalls isolirt, bildet weifse Nädelchen, welche bei 238 bis 240° schmelzen. Dieses Alkaloid ist nicht identisch mit Harnack's *Calabarin*; es besitzt bei subcutaner Injection keine Wirkung Das Calabarin ist wahrscheinlich in den Calabarbohnen nicht als solches vorhanden, sondern ist ein Zersetzungsproduct der darin enthaltenen Alkaloide. *L. H.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 68. — [2]) Verh. d. Versamml. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, II, 102—104; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 439.

A. Soldaini. Neue Verbindungen der Alkaloide von Lupinus albus [1]). — Verfasser hat von den beiden Alkaloiden, dem zerfliefslichen, rechtsdrehenden und dem krystallisirten, inactiven, einige Salze dargestellt. Das *saure Sulfat*, $C_{15}H_{24}ON_2 . H_2SO_4 + H_2O$, *des zerfliefslichen Alkaloids* ist in Alkohol löslich; überschichtet man diese Lösung mit Aether, so erhält man durchsichtige Krystalle, die bei 178 bis 179° schmelzen und zerfliefslich sind. Das *Sulfat des krystallinischen Alkaloids* bildet Krystalle, die sich unter augenscheinlicher Veränderung schon bei 150° färben, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. Das *neutrale Sulfat*, $(C_{15}H_{24}ON_2)_2H_2SO_4$, *des zerfliefslichen Alkaloids* bildet glimmerartig glänzende Schüppchen, die bei 82 bis 83° schmelzen. Das *neutrale Sulfat des krystallinischen Alkaloids* konnte nicht krystallisirt erhalten werden und blieb syrupförmig. — Das *saure Tartrat*, $C_{15}H_{24}ON_2 . C_4H_6O_6$, *des zerfliefslichen Alkaloids* krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und wird erhalten, wenn man wässerige concentrirte Lösungen des Alkaloids und der Weinsäure in äquimolekularen Mengen mit einander mischt und die Flüssigkeit bis zum Syrup eindampft. Das reine Salz schmilzt bei 192 bis 193° und krystallisirt nach den ausführlichen Untersuchungen von Scacchi, die Verfasser mittheilt, triklin. Das *saure Tartrat des krystallisirten Alkaloids* schmilzt bei 184 bis 185° mit Gasentwickelung. Es krystallisirt nach Scacchi monoklin. — *Jodverbindung*, $C_{15}H_{24}ON_2J_3$, *des zerfliefslichen Alkaloids.* Man löst das Chlorhydrat des Alkaloids in Essigsäure und setzt nach und nach Jod, in Jodkalium gelöst, hinzu. Es entsteht ein kaffeebrauner Niederschlag, der mit Essigsäure ausgewaschen wird. Aus der essigsauren Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum wenige gut ausgebildete Krystalle ab. Das Product ist in kalter Essigsäure unlöslich, in siedender Essigsäure sehr wenig löslich und scheidet sich daraus in kleinen, glimmerglänzenden Schüppchen ab, die bei 196 bis 197° schmelzen. Auch in Alkohol ist die Jodverbindung wenig löslich und scheidet sich daraus in Schüppchen ab. *Min.*

J. Brandl. Chemisch-pharmakologische Untersuchung über die Manaca-Wurzel [2]). — Als Stammpflanze der Manaca wird allgemein Brunfelsia Hopeana Beuth. angesehen, ein drei bis vier Fufs hoher, verzweigter Strauch, welcher zur Gruppe der *Salpiglossideen* gehört, die neuerdings den Solanaceen angeschlossen

---

[1]) L'Orosi 17, 253; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 788. — [2]) Zeitschr. f. Biolog. 31, 251—292.

wurden. Hauptfundort ist das ganze äquatoriale Amerika, hauptsächlich Brasilien. Von dort aus wird die Wurzel in neuerer Zeit als wirksames Antisyphiliticum und als Heilmittel gegen Scrophulose und Rheumatismus bezeichnet. Lenardson hat aus der Wurzel ein Alkaloid *Manacin* dargestellt, für das er die Formel $C_{15}H_{23}N_4O_5$ ableitete. Verfasser verwendete für die Darstellung des Manacins theils die Droge, theils das Fluidextract. Aus dem alkoholischen Extract wurde ein gelbbraunes, hygroskopisches, amorphes Pulver erhalten, für das Verfasser den Namen Manacin beibehält. Es schmilzt bei 125°, die Analysen ergeben die Formel $C_{22}H_{33}N_2O_{10}$. Aus dem vom Manacin befreiten Rückstand wurden durch absoluten Alkohol stark lichtbrechende, kugelige Gebilde erhalten. Verfasser bezeichnet diese als *Manaceïn*. Diese Substanz konnte ebenfalls nicht krystallinisch erhalten werden. Es kommt ihr die Formel $C_{15}H_{25}N_2O_9$ zu. Im Wasser ist sie leicht mit neutraler Reaction löslich, dagegen im kalten Alkohol nur schwer, aus der gesättigten heifsen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Kugelform ab. Beim Erhitzen auf 150° verwandelt sie sich unter Aufblähen in eine schwarze Masse. Manacin zerfällt durch Wasser, erhöhte Temperatur oder zu langes Erwärmen der wässerigen Lösungen, wobei Manaceïn und geringe Mengen einer harzigen und einer fluorescirenden Substanz auftreten. Das Manacin wie das Manaceïn verhalten sich Reagentien gegenüber genau so, wie das von Lenardson dargestellte Manacin. Aus dem Fluidextract wurde die fluorescirende Substanz gewonnen. Dieselbe krystallisirt in gelben büscheligen Nadeln und ist identisch mit dem Aesculetin. Läfst man gasförmige Salzsäure auf eine alkoholische Manaceïnlösung einwirken, so erfolgt eine Spaltung, und man erhält neben einer huminartigen Substanz Valeriansäure. Ebenso sind dem Manacin die beiden letzten Körper gemeinsam. Manacin ruft bei Fröschen Beschleunignng der Respiration und Muskelzittern hervor. Letzteres wird durch Erregung der motorischen Nervenendigungen hervorgerufen. Bei Säugethieren ruft Manacin ein eigenthümliches Kopfschütteln, Gesichtsmuskelzuckungen und eine Beschleunigung der Athmung hervor. Bei allen Thieren ist rasche Muskelstarre zu beobachten. Der Blutdruck erfährt nach Einführung kleiner Mengen Manacin eine Steigerung. Dabei tritt starke Secretion der Speichel- und Thränendrüsen auf, welche durch Atropin wieder aufgehoben werden kann. Manaceïn steht in seinen chemischen und pharmakodynamischen Beziehungen dem Manacin sehr nahe, die Intensität seiner Wirkung ist die gleiche, nur bei Säugethieren ist sie fünf bis zehn Mal geringer. *L. H.*

Julius Pohl. Die giftigen Bestandtheile der Oenanthe crocata und der Cicuta virosa [1]). — I. *Oenanthe crocata.* Diese Pflanze kommt in England, Frankreich, den Niederlanden, in Italien, nicht aber in Deutschland wild vor. Das Gift ist vorzugsweise im Rhizom. Die Vergiftungserscheinungen bestehen aus Anfällen von klonischen Krämpfen, die schliefslich durch Athemstillstand zum Tode führen. *Oenanthotoxin* ist eine dunkelbraune, harzähnliche Substanz, die durch Extraction der Wurzeln mit Alhohol dargestellt wurde. Die aus Analysen berechenbaren Formeln sind $C_{17}H_{22}O_5$ oder $C_{33}H_{42}O_{10}$. Wenige Milligramme genügen, um bei dem Frosch heftige und tödtliche, ganz mit dem Pikrotoxinbild übereinstimmende Krämpfe auszulösen. II. *Cicuta virosa. Cicutoxin* wurde durch dasselbe Verfahren wie Oenanthotoxin dargestellt. Es unterscheidet sich von diesem dadurch, dafs es in kaltem Alkali zwar in ganz geringer Menge, aber deutlich mit gelber Farbe löslich ist, während Oenanthotoxin fast unlöslich ist. Die Analysen ergaben gegenüber dem Oenanthotoxin einen Mehrgehalt an Kohlenstoff von $2^1/_2$ Proc. Cicutoxin, mit alkoholischer Kalilauge digerirt, liefert Säuren, die wasserlösliche Salze bilden. Verfasser will noch keinen endgültigen Schlufs auf die chemische Verschiedenheit beider Substanzen ziehen, da es doch möglich ist, dafs diese Unterschiede auf die Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen zurückzuführen sind. *L. H.*

G. Clautriau. Der Stickstoff in den Mohnkapseln [2]). — Die Alkaloide, welche während des Reifens der Mohnkapseln verschwinden, dienen nicht zur Bildung der Proteïnstoffe. Verfasser schliefst dies aus Bestimmungen des Stickstoffs, der in Form von Proteïnstoffen, Nitraten und Alkaloiden einerseits in frisch nach dem Verblühen abgeschnittenen Mohnkapseln sich findet, andererseits in solchen Mohnkapseln, welche nach dem Abschneiden bis zur Reife in destillirtem Wasser gestanden haben. Der organisch gebundene Stickstoff zeigt sogar gegen Ende der Vegetationsperiode eine Abnahme. *L. H.*

O. Hesse. Beitrag zur Kenntnifs der Opiumalkaloide [3]). — Verfasser hat die Versuche mit *Laudanin* wiederholt und gefunden, dafs das Chlorhydrat nach Uebersättigen mit Alkali keine Ablenkung zeigt; auch das aus dem Chlorhydrat zurückgewonnene Alkaloid zeigte im Gegensatz zu der angewandten anfänglichen

---

[1]) Arch. exp. Path. u. Pharmak. **34**, 259—267. — [2]) Bull. soc. belge de Microsc. **18**, 80; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 793. — [3]) Ann. Chem. **282**, 208—214.

Base keine Polarisation. Es gelang dem Verfasser die active Base, welche er *Laudanidin* nennt, für sich zu gewinnen, nämlich in der Art, dafs er das Alkaloidgemenge an Salzsäure band, wobei das salzsaure Laudanin auskrystallisirte, das salzsaure Laudanidin dagegen in Lösung blieb. Die Abscheidung des ersteren Salzes wird durch Zusatz von Kochsalz unterstützt. Das Laudanidin wird durch Uebersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Aether gewonnen. *Laudanidin*, $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$, gleicht vollkommen dem Laudanin bezüglich der Krystallform, der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, im Verhalten zu Eisenchlorid, zu Schwefelsäure und zu Kali- oder Natronlauge. Schmelzp. 177°. $[\alpha]_D = -87,8^0$ in Chloroform. Das Chlorhydrat bildet eine strahlig-krystallinische Masse. Das Jodhydrat, $C_{20}H_{25}O_4N.HJ$, scheidet sich in kleinen, farblosen Krystallen ab; das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{20}H_{25}O_4N)_2.PtCl_6H_2 + 4H_2O$, ist ein bräunlichgelber amorpher Niederschlag; das saure oxalsaure Laudanidin, $C_{20}H_{25}O_4N.C_2O_4H_2 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weifsen Nadeln. *Acetyllaudanidin*, $C_{20}H_{24}(C_2H_3O)O_4N + H_2O$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 98° und ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Aether und Wasser. Reine, concentrirte Schwefelsäure löst es schwachrosa, eisenoxydhaltige intensiv rosa, beim Erwärmen wird die Farbe violett. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Hinsichtlich der Beziehungen des Laudanidins zu Laudanin, Codamin und Laudanosin ist das Laudanin ebenso zusammengesetzt wie das Laudanidin; isomer zu Laudanin und Laudanidin ist das Codamin, homolog dazu das Laudanosin. Das Laudanin besteht wahrscheinlich aus zwei Basen, wovon die eine nach links polarisirt, das ist das Laudanidin, und die andere ebenso stark nach rechts polarisirt; das Laudanosin würde der Methyläther dieser letzteren Base sein. *Min.*

Ludwig Knorr. Zur Kenntnifs des Morphins [1]. — Das Methylmorphimethin wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Methoxyoxyphenanthren und Oxäthyldimethylamin gespalten: $C_{19}H_{23}O_3N = C_{14}H_8(OH)(OCH_3) + HO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. Nur etwa die Hälfte des Methylmorphimethins erleidet diese Spaltung. Die andere Hälfte wird in Form einer Base zurückgewonnen, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte und in Form ihres Jodmethylats analysirt wurde. Die Untersuchung hat ergeben, dafs hier *optisch-isomere Verbindungen* vorliegen. Ver-

[1]) Ber. 27, 1144—1150 (III. Mittheilung).

fasser bezeichnet den Körper vom Schmelzp. 118° als *α-Methylmorphimethin*, die neue Base als *β-Methylmorphimethin.* Die Unterschiede beider Basen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	α-Methylmorphimethin	β-Methylmorphimethin
In Aether	Nadeln vom Schmelzp. 118,5°, schwer löslich	bis jetzt nicht in Krystallen erhalten, leicht löslich
Specifische Drehung in 99 procentigem Alkohol	$[\alpha]_D^{17} = -212$ (c = 2,13)	$[\alpha]_D^{17} = +437,3$ (c = 3,746)
Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure	kirschroth	violett
Bei vorsichtigem H_2O-Zusatz	blauroth, dann kirschroth	blau, dann grün
Tödtl. Dosis: Frosch	0,03 bis 0,05 g	0,06 bis 0,1 g
Tödtl. Dosis: Kaninchen	0,05 bis 1 g	2 g
Hydrochlorat	in Wasser schwer lösliche Nadeln, Schmelzp. 102 bis 104°	in Wasser leicht löslich
Tartrat	in Alkohol schwer löslich, Schmelzp. 165°	in Alkohol leicht löslich
Jodmethylat	Schmelzp. 245°, derbe Krystalle, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser, die Lösung trübt sich beim Abkühlen erst ölig	Schmelzp. 297°. Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser, kommt beim Abkühlen sofort in Nadeln
Spec. Drehung des Jodmethylats in 99 proc. Alkohol	$[\alpha]_D^{17} = -94,56$ (c = 1,4)	$[\alpha]_D^{17} = +227,45$ (c = 1,248)
Acetylderivat	Schmelzp. 66°, schwer löslich in eiskaltem Aether $[\alpha]_D^{17} = -96,3$ (c = 2,698)	zeigt keine Neigung zu krystallisiren, leicht löslich in Aether. $[\alpha]_D^{17} = +413,9$ (c = 0,798)
Jodmethylat der Acetylverbindung	Schmelzp. 207°, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, perlmutterglänzenden Blättchen $[\alpha]_D^{17} = -73,87$ (c = 0,586)	amorph, $[\alpha]_D^{17} = +257,6$ (c = 0,59)

α- und β-Methylmorphimethin sind optisch isomer, aber keine optischen Antipoden. Methylmorphimethin,

$$CH_3O.C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{l}CH(OH).CH.O.C_2H_4N(CH_3)_2\\ \quad as_1 \qquad\quad as_2\\ CH:CH,\end{array}\right.$$

besitzt deshalb wohl zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, und ist die Umwandlung der α- in die β-Verbindung z. B. der Umlagerung von d-Mannonsäure in d-Gluconsäure analog. Entsprechend der Auffassung als ätherartiges Derivat eines Dihydrotrioxyphenanthrens wird Methylmorphimethin durch trockenes Salzsäuregas bei ca. 180° in Dioxyphenanthren, Chlormethyl und ein basisches Product, wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_{14}H_7H_2(OH)(OCH_3)OC_2H_4N(CH_3)_2 + 2HCl = C_{14}H_8(OH)_2 + CH_3Cl + ClC_2H_4N(CH_3)_2 + H_2O$, gespalten. Das *Dioxyphenanthren* wurde als *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{14}O_4$, isolirt, welches bei 157° schmilzt und identisch mit dem von Vongerichten und O. Fischer beschriebenen Körper ist. Die Spaltung mit Salzsäure ist niemals vollständig; ein Theil der Base wird in Form von β-Methylmorphimethin zurückgewonnen. Bei der Destillation mit Zinkstaub wird Methylmorphimethin leichter zum Phenanthren reducirt, als das Morphin. Zur Darstellung des Methylmorphimethins werden 303 Thle. (1 Mol.) des käuflichen krystallwasserhaltigen Morphins in einer Auflösung von 24 g Natrium in 1 Liter Methylalkohol gelöst und mit 350 g Jodmethyl am Rückflufskühler erhitzt. Das abgeschiedene Codeïnjodmethylat (Zersetzungspunkt 270°, $[\alpha]_D^{17} = -81,9°$ in 99 proc. Alkohol) (400 g) wird in 2 Liter kochenden Wassers gelöst und mit 500 ccm 25 proc. Natronlauge ca. zehn Minuten zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene, ölige α-Methylmorphimethin wird durch Lösen in Alkohol und allmählichen Wasserzusatz unter gleichzeitigem Impfen mit Kryställchen in leicht gefärbten Nadeln erhalten. Ausbeute über 80 Proc. der Theorie. — Nach Heinz besitzt das α-Methylmorphimethin local geringe Reizwirkungen; resorptiv führt es zu Krämpfen, Herzverlangsamung, später Herzschwäche, Athemstillstand, Tod. Mit der Wirkung des Morphins und Codeïns hat die α-Methylmorphimethinwirkung nur sehr wenig Uebereinstimmendes. Es fehlt die schmerzstillende, schlafmachende und pupillenverengende Wirkung des Morphins und Codeïns. Das β-Methylmorphimethin hat analoge, nur quantitativ geringere Wirkungen. *Min.*

Lamal. Ueber eine neue Morphinreaction[1]). — Uranacetat

[1]) Semaine médic. 14, 267; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 602.

ruft in Morphinlösungen eine rothbraune Färbung hervor, die auf Säurezusatz verschwindet, während auf Zusatz von Aetzalkali ein intensiv rother Niederschlag entsteht, der bei Ueberschuſs des Reagens in Gelb übergeht. Die Ausführung geschieht wie folgt: In eine Porcellanschale giebt man zwei bis zehn Tropfen Morphinlösung und ebenso viel Uranacetatlösung (0,015 g Uranacetat und 0,01 Natriumacetat in 5 ccm Wasser) und dampft ein. Die Reaction ist sehr deutlich bei Gegenwart von 0,000005 g Morphinchlorhydrat und noch sichtbar bei 0,00005 g des Alkaloids. Oxymorphin giebt dieselbe Reaction. Toxine und die meisten Alkaloide liefern diese Reaction nicht. Salicylsäure hinterläſst ziegelrothe, Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure hinterlassen braune Ringe; Phenol färbt sich braun, die Färbung verschwindet wieder beim Erwärmen. Die Farbenreaction mit Uran ist unbeschränkt haltbar und kann daher als Testobject vor Gericht dienen. *L. H.*

Wilhelm Göhlich. Beiträge zur Kenntniſs des Codeïns[1]. — *Dicodeïnäthylenbromid*, $2\,C_{18}H_{21}O_3N + C_2H_4Br_2 + 4\,H_2O$, entsteht durch Erhitzen von Codeïn mit Aethylenbromid in einer Druckflasche im Dampfbade. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmelzen bei 177 bis 179°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Körper eine blaue Färbung. Er ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Die Krystalle des Dicodeïnäthylenbromids sind rhombisch. $[\alpha]_D = -97{,}06$. In seinem Verhalten gegen Alkaloidreagentien und auch gegen Lösungsmittel stellt sich der Körper dem Codeïnhydrobromid völlig an die Seite, nur ist er aus seiner wässerigen Lösung durch Natriumcarbonat- oder -bicarbonatlösung nicht fällbar. — *Dicodeïnäthylenchlorid*, $2\,C_{18}H_{21}O_3N + C_2H_4Cl_2 + 4\,H_2O$, bildet sich durch Erwärmen des Dicodeïnäthylenbromids mit überschüssigem Chlorsilber auf dem Wasserbade und bildet bräunlich gefärbte, nadelförmige Krystalle ohne bestimmten Schmelzpunkt. Das Platindoppelsalz, $2\,C_{18}H_{21}O_3N \,.\, C_2H_4PtCl_6 + 7\,H_2O$, ist ein amorpher, gelblichweiſser Niederschlag. — Schlieſslich vervollständigt Verfasser seine Angaben über das *Codeïnchromat*, welches mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirt. *Min.*

Martin Freund. Untersuchungen über das Thebaïn[2]. — *Thebenin* wurde von Hesse durch Kochen von Thebaïn mit Salzsäure erhalten und von ihm als eine mit dem Alkaloid isomere Base beschrieben. Verfasser zeigt, daſs das Thebenin,

[1]) Arch. Pharm. 232, 154—160. — [2]) Ber. 27, 2961—2963.

$(CH_3O)(OH)C_{17}H_{15}NO$, aus dem Thebaïn durch Abspaltung eines am Sauerstoff gebundenen Methyls entsteht. Das Jodmethylat des Thebenins, $C_{20}H_{24}O_3NJ$ (Schmelzp. 210°), zerfällt beim Verschmelzen mit concentrirtem Alkali in Trimethylamin und *Thebenol*, $C_{17}H_{14}O$, vom Schmelzp. 186°. Beim Behandeln von Thebenin mit Jodäthyl und darauffolgende Spaltung mit Alkali entsteht wieder Thebenol und Methyldiäthylamin, und hiermit ist bewiesen, dafs das Thebenin keine tertiäre Base, sondern eine secundäre Base von der Formel $(CH_3O)(HO)C_{16}H_{11}O.NHCH_3$ ist. Aus diesen Versuchen geht ferner hervor, dafs auch das Thebaïn unmöglich den Rest $-N(CH_3)_2$ besitzen kann; in der That hat es sich bei Wiederholung der Roser'schen Versuche ergeben, dafs die aus dem Thebaïnjodmethylat entstehende Base nicht Trimethylamin, sondern Tetramethyläthylendiamin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, ist. Wahrscheinlich liefert das Thebaïnjodmethylat als primäres Product dasselbe Dimethyloxäthylamin, $(CH_3)_2N.C_2H_4OH$, welches Knorr[1]) beim Abbau des Morphins isolirt hat. Dasselbe geht aber hier sofort in Tetramethyläthylendiamin über. Der Uebergang des tertiären Thebaïns in das secundäre Thebenin wird vielleicht durch intermediäre Wasseranlagerung und Wiederabspaltung zu erklären sein:

$$\begin{matrix}CH_3O \\ CH_3O\end{matrix}\!\!>C_{14}H_8<\!\!\begin{matrix}O\text{———}CH_2 \\ \cdot \\ N(CH_3).CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3O \\ HO\end{matrix}\!\!>C_{14}H_7\!\!\begin{matrix}\diagup O\text{—}CH_2 \\ \text{——}CH_2 \\ \diagdown NHCH_3.\end{matrix}$$

Das stickstofffreie Thebenol wäre dann in folgender Weise zu formuliren:

$$\begin{matrix}CH_3O \\ HO\end{matrix}\!\!>C_{14}H_6\!\!\begin{matrix}\diagup O\text{—}CH_2 \\ \cdot \\ \diagdown CH_2.\end{matrix}$$

Min.

G. B. Frankforter. Die Jodide von Narceïn[2]). — Narceïn bildet mit Jod eine blaue Substanz, die der Jodstärke in manchen Beziehungen ähnlich ist. Behandelt man Narceïn mit wässeriger Jodlösung, so entsteht ein Körper der Zusammensetzung $(C_{23}H_{27}O_8N)_3J_2 + H_2O$. Die Substanz scheint keine eigene Krystallform zu besitzen; vielmehr färben sich die Narceïnkrystalle blau, ohne ihre Form zu ändern. Durch verdünnte Natronlauge wird dem Narceïn das Jod entzogen. Bei 120 bis 130° werden die Krystalle braun und beim Abkühlen wieder blau; bei 176 bis 177° schmelzen die Krystalle. Durch alkoholische Jodlösung entsteht aus Narceïn eine graublaue Substanz, die an der Luft oder beim Erwärmen

[1]) Ber. 22, 2081; JB. f. 1889, S. 1003 ff. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 361—363.

unter Verlust der Krystallform roth wird und beim Abkühlen allmählich wieder blaue Farbe annimmt. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist $(C_{23}H_{27}O_8N)_3J + 3H_2O$; sie wird durch verdünnte Natronlauge in Narceïn zurückverwandelt und schmilzt bei 181°. Der Verfasser hält es nach neueren Analysen für möglich, dafs die Formel des Narceïns nicht $C_{23}H_{27}O_8N$, sondern $C_{23}H_{29}O_8N$ ist. *Min.*

E. Merck. Ueber Paucin [1]). — Als *Paucin* wird das Alkaloid der Pauconüsse, der Früchte von der im Congogebiete einheimischen Pentaclethra macrophylla, auch la graine d'Owala genannt, bezeichnet. Es bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 126°; in Aether und Chloroform unlöslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt geringe Zersetzung ein. Aus der Analyse ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{27}H_{39}O_5N_5 + 6^1/_2H_2O$. Das Chlorhydrat hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{39}O_5N_5 . 2HCl + 6H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 245 bis 247°. Das Platinsalz, $C_{27}H_{39}O_5N_5 . 2HCl . PtCl_4 + 6H_2O$, ist ein braunrother, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzp. 145°. Das Pikrat bildet granatrothe Prismen vom Schmelzp. 220°. Bei der Behandlung des Paucins mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° wird, ebenso wie beim Kochen der Base mit concentrirter wässeriger Kalilauge, Dimethylamin abgespalten. Andere Spaltungsproducte konnten nicht erhalten werden. *Min.*

William Duncan. Ueber die Krystalle, welche aus salzsaurer Strychninlösung ausfallen [2]). — Verfasser zeigt durch ausführliche analytische Belege, dafs die Krystalle, welche sich aus überschüssige Salzsäure enthaltenden Strychninlösungen absetzen, nicht, wie von Paul behauptet worden ist, saures Strychninsalz, sondern das normale Salz von der Zusammensetzung $[C_{21}H_{22}N_2O_2 . 2HCl] + 3H_2O$ sind. *Schr.*

Guignes. Notiz über die Darstellung des Strychninnitrats [3]). — Bei der officinellen (nach dem französischen Codex) Methode der Darstellung von Strychninnitrat erhält man häufig verschieden gefärbte Präparate. Die Färbung rührt vom Brucin und nicht, wie einige angeben, von Nitrostrychninnitrat her. Versuche und Berechnungen ergaben ferner, dafs die Vorschriften des Codex nicht mit den theoretischen Verhältnissen übereinstimmen. Ein einwandfreies Nitrat gewinnt man bei Verwendung von 5 g Strychnin, das man fein gepulvert mit 250 g destillirtem Wasser erhitzt,

---

[1]) Bericht über das Jahr 1894, S. 11—15; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 434. — [2]) Pharm. J. Trans. 53, 759. — [3]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 24—26.

worauf man tropfenweise verdünnte Salpetersäure (1:5) so lange zusetzt, bis völlige Lösung und neutrale Reaction eingetreten ist. Das Strychnin löst sich unter diesen Bedingungen sehr schnell, die klare Flüssigkeit wird eingeengt und zum Auskrystallisiren abgekühlt. Die Krystalle soll man zwischen Fliefspapier abpressen und über concentrirter Schwefelsäure trocknen. Aus den Mutterlaugen lassen sich von neuem Krystalle gewinnen; das Brucinnitrat befindet sich in den allerletzten Mutterlaugen. *Min.*

Ed. Lippmann. Ueber ein isomeres Jodmethyl-Brucin [1]). — Durch Erwärmen von Brucinjodhydrat (weifse Nadeln) mit Alkohol und Jodmethyl auf 100° und Zersetzen des Reactionsproductes mit Ammoniak erhält man *Jodmethyl-Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 . CH_3J$, welches aus Wasser in dünnen Prismen krystallisirt und sich bei 260° zersetzt. *Min.*

O. Doebner. Ueber das Polysulfhydrat des Brucins [2]). — Brucin giebt, in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Schwefel in alkoholischem Schwefelammonium behandelt, ein sehr unbeständiges *Polysulfid*, $(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2H_2S_8 + 2H_2O$, wahrscheinlich verschieden von dem durch E. Schmidt [3]) dargestellten Polysulfid. Orangerothe Krystalle, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich in wenigen Tagen in Brucin, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Nach den Untersuchungen von Harnack bewahren Strychnin und Brucin auch in den Polysulfiden im Allgemeinen ihre eigenthümliche physiologische Wirkung. *Min.*

E. Schulze und S. Frankfurt. Ueber das Vorkommen von Trigonellin in den Samen von Pisum sativum und Cannabis sativa [4]). — Verfasser haben die vor einigen Jahren von Schulze aus den Samen der Erbse aufser Cholin erhaltene Base in gröfserer Quantität dargestellt und näher untersucht. Diese Base ist mit dem von E. Jahns aus den Samen von Trigonella foenum graecum abgeschiedenen *Trigonellin* identisch. Das Trigonellin ist seinerseits, wie Jahns ebenfalls nachgewiesen hat, mit dem von Hantzsch synthetisch dargestellten *Methylbetaïn der Nicotinsäure* identisch. Verfasser fanden das Trigonellin neben Cholin auch in den Samen des Hanfs (Cannabis sativa). *Min.*

Martin Freund und Charles Fauvet. Untersuchungen über das Vellosin, ein Alkaloid aus der Pereirorinde [5]). — Aus

[1]) Monatsh. Chem. 15, 116—117. — [2]) Arch. Pharm. 232, 693—697. — [3]) Ber. 10, 1289; JB. f. 1877, S. 893 ff. — [4]) Ber. 27, 769—770. — [5]) Ann. Chem. 282, 247—267.

der in Brasilien als Fiebermittel gebrauchten Pereirorinde isolirte Hesse das krystallisirte Geissospermin (Schmelzp. 160°), $C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2O$, und das amorphe Pereirin, $C_{19}H_{24}O_2N$ (Schmelzp. 124°). Aufserdem beobachtete er noch das Auftreten einer dritten Base, welche sich aus ätherischer Lösung in körnigen Krystallen abschied. Von der Droge finden sich zwei verschiedene Sorten, eine dünne, bastartige und eine dickere Stammrinde, im Handel vor. Aus letzterer hat die Trommsdorff'sche Fabrik in Erfurt ein Geissospermin gewonnen, welches mit dem Geissospermin von Hesse nicht identisch ist. Für das früher als *Geissospermin „Trommsdorff"* bezeichnete Product schlagen jetzt die Verfasser den Namen „Vellosin" vor. Das *Vellosin*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, scheidet sich aus Alkohol in schwach gelblichen, oft dicktafelförmigen, rhombisch-hemiëdrischen Krystallen aus. Es schmilzt bei 189°, ist in Wasser unlöslich, löst sich in Benzol und Ligroïn in der Wärme, in Chloroform schon in der Kälte und besitzt $\alpha_D = +22{,}8°$. Vellosin verbindet sich mit nur einem Aequivalent der Säuren, erinnert hierdurch an das Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, enthält, wie dieses, zwei Methoxyle und ist demselben auch im physiologischen Verhalten ähnlich. Das Chlorhydrat des Vellosins, $C_{23}H_{28}O_4N_2 . HCl + H_2O$, bildet Krystalle und schmilzt bei 180° unter Aufschäumen in seinem Krystallwasser. Das Chloroplatinat ist ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag und schmilzt bei ca. 80°. Das Bromhydrat (Nadeln) enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 194 bis 195°. Das Jodhydrat, $C_{23}H_{28}O_4N_2 . HJ + H_2O$, bildet derbe, sechsseitige Säulen vom Schmelzp. 217 bis 218°. Das saure Sulfat, $C_{23}H_{28}O_4N_2 . H_2SO_4 + H_2O$, Krystalle aus Alkohol, schmilzt bei 210°, das Nitrat, $C_{23}H_{28}O_4N_2 . HNO_3 + H_2O$, Säulen aus verdünntem Alkohol oder Wasser, zersetzt sich bei 225°. Das *Jodmethylat*, $C_{23}H_{28}O_4N_2 . CH_3J$, Krystalle, schmilzt bei 264°. — *Apovellosin*, $C_{46}H_{54}O_7N_2$, bildet sich beim kurzen Kochen von Vellosin mit überschüssiger verdünnter Salzsäure. Es bildet eine weifse, lockere, hygroskopische Masse, schmilzt zwischen 60 bis 70° und ist sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung der Base in einem Tropfen salpetersäurehaltiger Schwefelsäure nimmt beim Anhauchen eine violette Farbe an. Mit Eisenchlorid giebt das Apovellosin eine carmoisinrothe Färbung, auf Zusatz von Soda geht die rothe Färbung in eine violette über. Apovellosin enthält vier Methoxyle, welche sich durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Bildung von Apovellosol abspalten lassen. Beim Erhitzen des Apovellosins mit concentrirtem Alkali entsteht das Apovello-

sidin, $C_{42}H_{54}O_8N_4$. Das Jodhydrat des Apovellosins, $C_{46}H_{54}O_7N_4 . 4HJ + 4H_2O$, bildet gelbe, derbe Prismen vom Schmelzp. 253 bis 254° unter Zersetzung. Das Bromhydrat, $C_{46}H_{54}O_7N_4 . 4HBr$, krystallisirt in vierseitigen Prismen vom Schmelzp. 210°. Das Jodmethylat, $C_{46}H_{54}O_7N_4 . 2CH_3J$, bildet gelbe Täfelchen vom Schmelzp. 265°. — *Apovellosolbromhydrat*, $C_{42}H_{46}O_7N_4 . 4HBr + 5H_2O$, bildet sich beim Kochen von Vellosin mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter intermediärer Bildung von Apovellosin; derbe Krystalle aus Wasser vom Schmelzp. 245°. Das Jodhydrat, $C_{42}H_{46}O_7N_4 . 4HJ + 5H_2O$, Krystalle aus Wasser, schmilzt bei 165°. — *Apovellosidin*, $C_{42}H_{54}O_6N_4$ (Bildung s. o.), krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 154° und enthält vier Methoxyle. Das Bromhydrat, $C_{42}H_{54}O_6N_4 . 3HBr + 6H_2O$, silberglänzende Blättchen, schmilzt bei 235°, das Platinsalz, $C_{42}H_{54}O_6N_4 . 4HCl . PtCl_4$, braunrothe Nadeln, bei 203°, das Jodmethylat, $C_{42}H_{52}O_5N_4 . 2CH_3J$, weifse Nadeln aus Wasser, bei 262°. — Das Vellosin zeigt in fast allen Punkten dieselbe physiologische Wirkung, welche dem Brucin eigen ist. *Min.*

Furfurangruppe.

G. Gennari. Ueber das Brechungsvermögen des Furanalkohols, der Brenzschleimsäure und ihrer Aether[1]). — Im Anschlufs an die Studien von Nasini und Carrara[2]) über das Brechungsvermögen des Sauerstoffs, Schwefels und des Stickstoffs in heterocyklischen Kernen hat Verfasser das optische Verhalten einiger Furanderivate untersucht. Die ermittelten Constanten finden sich in der weiter unten abgedruckten Tabelle wiedergegeben. Den bisher unbekannten *Brenzschleimsäuremethylester* bereitete Verfasser in der gewöhnlichen Weise durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf eine methylalkoholische Lösung der Brenzschleimsäure. Der Ester stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_4H_3O . COOCH_3$ dar, die am Lichte sich gelb färbt und unter 757,6 mm Druck (bezogen auf 0°) bei 181,3° (corr.) siedet. In analoger Weise wie den Methylester gewann Verfasser die anderen bisher noch nicht beschriebenen Brenzschleimsäureester. Der *Propylester*, $C_4H_3O . COOC_3H_7$, ist eine farblose, am Licht gelblich werdende Flüssig-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 123—129; Gazz. chim. ital. 24, I, 246—255. — [2]) JB. f. 1894, S. 157.

keit vom Siedep. 210,9° (corr.) bei 759,5 mm Druck bei 0°; der *Isopropylester*, $C_4H_3O.COOC_3H_7$, eine am Lichte sich bräunende Flüssigkeit vom Siedep. 198,6° (corr.) bei 758,1 mm Druck bei 0°, der *Isobutylester*, $C_4H_3O.COOC_4H_9$, eine ebenfalls an Luft und Licht sich bräunende Flüssigkeit vom Siedep. 220,8 bis 222,6° (corr.) bei 763,4 mm Druck bei 0°.

	Temperatur	Spec. Gew. bez. auf Wasser von 4°	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$
Furanalkohol	22,7°	1,12824	1,48175	1,48515	1,49830	1,50281
Brenzschleimsäure, wässerige Lösung (3,264 proc.)	22,6°	1,00717	1,33605	1,33801	1,34239	1,34615
Brenzschleimsäure, alkoholische Lösung (19,522 proc.) .	23,5°	0,86023	1,38102	1,38324	1,38881	1,39332
Brenzschleimsäure, alkoholische Lösung (25,06 proc.) .	23°	0,88468	1,38883	1,39124	1,39738	1,40236
Brenzschleimsäuremethylester	21,4°	1,17858	1,48244	1,48706	1,49956	1,51105
Brenzschleimsäureäthylester .	20,8°	1,11738	1,47520	1,47966	1,49255	1,50142
Brenzschleimsäurepropylester	25,9°	1,07454	1,46953	1,47370	1,48446	1,49414
Brenzschleimsäureisopropylester	23,7°	1,06548	1,46418	1,46815	1,47876	—
Brenzschleimsäureisobutylester	27,5°	1,03826	1,46366	1,46755	1,47759	—

Zum Vergleich zieht Verfasser noch die von Kanonnikoff[1]) sowie von Brühl[2]) für Brenzschleimsäure bezw. für Furfurol gefundenen Zahlen heran. Die verschiedenen Furanderivate zeigen danach ein höchst verschiedenes optisches Verhalten, so dafs sich immer mehr die Thatsache herausstellt, dafs in vielen Fällen das Brechungsvermögen eine in hohem Grade constitutive Eigenschaft ist. *Rh.*

Giacomo Bertoni. Ueber das Furfurylnitrit und andere Alkoholnitrite[3]). — Verfasser hat nach seiner früher beschriebenen Methode folgende bisher nicht darstellbaren Nitrite gewonnen: I. *Furfurylnitrit*, $C_4H_3O.CH_2(ONO)$. Zu seiner Darstellung fügt man in einer Kältemischung von Eis und Salz zu 25 g reinem Furfurylalkohol allmählich 18 g reines Glycerintrinitrit, das vorher durch einen Luftstrom von überschüssiger salpetriger Säure befreit worden ist. Nach beendeter Reaction giefst man unter

[1]) JB. f. 1885, S. 311 f. — [2]) JB. f. 1886, S. 293. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, II, 20—25.

Umrühren die Flüssigkeit in Eiswasser, worauf sich am Boden des Gefäſses nach einigen Minuten eine schwere, ölige Flüssigkeit abscheidet, die mit sehr verdünnter Kalilauge und mit Wasser gewaschen und über Calciumnitrat getrocknet wird (Ausbeute 20 g an Nitrit). Das Furfurylnitrit ist eine bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, die ziemlich unbeständig ist und sich auch beim Aufbewahren in Kältemischungen verändert. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform und Glycerin; durch Alkohole und Säuren, auch Essigsäure, wird es zersetzt; durch Alkalien wird es bei längerer Einwirkung schon in der Kälte, schneller in der Wärme verseift, und auch beim Erhitzen erleidet es schon bei 126 bis 127° tiefgehende Zersetzungen. Eine Analyse der Verbindung lieſs sich nicht ausführen. — II. *α-Butylenglykolnitrit*, $(CH_3)_2C(O.NO).CH_2(O.NO)$, ist, wie das Aethylenglykolnitrit, am Lichte sehr veränderlich. Seine Dämpfe rufen Röthung der Haut und Kopfschmerzen hervor. Specifisches Gewicht bei 0° = 1,092. Es siedet bei 128° unter starker Zersetzung und wird bereits durch Wasser, sowie durch Säuren angegriffen. — III. *Aethylenacetonitrit*, $CH_2(ONO)CH_2.OCO.CH_3$, ist eine sehr unbeständige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei etwa 130° siedet. — IV. *Monochlorhydrinäthylennitrit*, $CH_2Cl.CH_2(ONO)$, von unangenehmem, durchdringendem Geruch, beginnt bei 117° zu sieden und sich zu zersetzen. — V. *Dichlorhydrinnitrit*, $CH_2Cl.CHCl.CH_2(ONO)$, ebenfalls leicht zersetzlich, siedet bei 155 bis 160°. — VI. *Chloralnitrit*, $CCl_3CH(O.NO)_2$, schweres, unbeständiges Oel, beginnt bei 70° zu sieden und ist bereits bei 75° vollständig zersetzt. — VII. *Cetylnitrit*, $C_{16}H_{33}.ONO$, schmilzt gegen 20° und zersetzt sich bei 190 bis 200°. *Rh.*

C. Liebermann. Zur Bildung von Allosäuren und über Allofurfuracrylsäure[1]). — Wie Verfasser nachgewiesen hat, entsteht beim Schmelzen der Benzalmalonsäure neben Zimmtsäure auch Allozimmtsäure. Die Versuche, letztere Säure mit besserer Ausbeute als bisher zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Durch Kochen der Benzalmalonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Zimmtsäureanhydrid, $C_{18}H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 132 bis 133°. Auch beim Kochen der Furfuralmalonsäure mit Essigsäureanhydrid ergab sich eine ohne tiefgreifende Zerstörung erfolgende Kohlensäureabspaltung. Zur Darstellung der *Furfuralmalonsäure* benutzte Verfasser den von Claisen und Crismer für die Benzal-

[1]) Ber. 27, 283—289.

malonsäure angegebenen Weg und erhitzte eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Furfurol, Malonsäure und Eisessig 9 bis 10 Stunden auf dem Wasserbad. Die Furfuralmalonsäure schmilzt nicht, wie Marckwald angiebt, bei 187°, sondern unter Zersetzung gegen 205°. Behufs der Kohlensäureabspaltung wird Furfuralmalonsäure (10 g) mit Essigsäureanhydrid (16 g) drei Minuten im Sandbade gekocht. Je 10 g Furfuralmalonsäure gaben Ausbeuten von Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure, die zwischen 5,5 bis 7 g schwankten. — *Furfuracrylsäure* zerfällt bei ihrem Siedepunkt sehr leicht in Kohlensäure und *Furfuräthylen*, $C_4H_3O.CH:CH_2$, eine leicht bewegliche, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Geruch dem des Styrols gleicht. Siedep. 99°. Die *Allofurfuracrylsäure*, $C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$, ist in Wasser, Benzol und Ligroin viel leichter löslich als die Furfuracrylsäure. Sie wird aus Ligroin als krystallinisches Pulver oder in Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt unscharf 83 bis 87°. Das *Silbersalz*, $C_7H_5O_3Ag$, ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag. Das Ausbeuteverhältnifs von Furfuracrylsäure zur Allosäure stellte sich meist ungefähr wie 1:1. Die Reactionen der Allofurfuracrylsäure gleichen im Allgemeinen denen der Furfuracrylsäure. Bei sehr schneller Destillation lagert sich die Allosäure zum Theil in Furfuracrylsäure um. *Min.*

R. Heuck. Ueber Furalcyanacrylsäure und deren Derivate[1]). — *Furalcyanacrylsäureester*, $C_4H_3O.CH:CH(CN).COOC_2H_5$, bildet sich beim Erhitzen von Cyanessigester, Furfurol und Essigsäureanhydrid auf 180°. In quantitativer Ausbeute entsteht er nach der Methode von C. Bechert[2]) durch Condensation von Furfurol und Cyanessigester mittelst geringer Mengen von Natrium in wenig Alkohol gelöst. Krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 94°; giebt mit alkoholischem Kali eine unbeständige Blaufärbung, die bald durch Violett in Roth und Braun übergeht. Zur Darstellung der Säure löst man den Ester in wenig Alkohol in der Wärme, versetzt die Lösung mit Wasser und erwärmt den Brei mit 2 Mol. KOH bis zur Lösung des Esters; nach dem Erkalten wird die Säure mit Salzsäure gefällt. *Furalcyanacrylsäure*, $C_8H_5O_3N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 218°. Sie entsteht in schlechter Ausbeute beim Erhitzen von Furfurol und Cyanessigsäure auf 160°. Bei der trockenen Destillation liefert sie ein gelbes Oel, welches vielleicht das Furalcyanäthylen ist. Durch

---

[1]) Ber. 27, 2624—2626. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 29, 433.

Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Acetylverbindung*, $C_{10}H_7O_4N$, welche aus Chloroform-Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 87° krystallisirt. Ob der Substanz die Constitution

$$\begin{array}{l} C_4H_3O.CH:C\langle^{CN}_{CO} \\ CH_3.COO\diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad C_4H_3O.CH:C\langle\!\!\begin{array}{c} C:N.CO.CH_3 \\ \diagdown O \\ CO \end{array}$$

zukommt, ist noch nicht festgestellt. Diese Acetylverbindung wird nach dem Schmelzen bei 90 bis 95° wieder fest, um dann erst bei 160° wieder zu schmelzen; die neue Substanz läfst sich aus siedendem Toluol umkrystallisiren. *Min.*

H. B. Hill und H. E. Sawyer. Dehydroschleimsäure aus δ-Methylbrenzschleimsäure. [Vorläufige Mittheilung [1].] — Durch Einwirkung von Brom auf die ω-Brommethylbrenzschleimsäure bei höherer Temperatur erhielten Verfasser, allerdings in geringen Mengen, die *ω-Dibrommethylbrenzschleimsäure*, dünne Täfelchen vom Schmelzp. 153°. Beim Kochen mit Wasser liefert diese Säure eine Aldehydsäure, die glatter auf folgende Weise erhalten wird. Man behandelt das Methylbrenzschleimsäurechlorid mit etwas mehr als 2 Mol. Brom bei 140 bis 150° in hellem Sonnenlicht, wobei das Chlor durch Brom ersetzt wird unter Bildung des *ω-Dibrommethylbrenzschleimsäurebromids*, $C_6H_3Br_3O_2$. Aus siedendem Ligroin krystallisirt es in kleinen, flachen Prismen vom Schmelzp. 102°, die von heifsem Wasser in die *δ-Aldehydobrenzschleimsäure* übergeführt werden. Zu ihrer Reinigung wird die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Thierkohle entfärbt, und der Aetherrückstand aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in langen Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_4O_4 + H_2O$, die ihr Krystallwasser langsam an der Luft, rascher über Schwefelsäure verlieren und wasserfrei farblose Blättchen vom Schmelzp. 205° (unter Verkohlen) bilden. Bei vorsichtigem Erwärmen läfst sich die Säure, wenigstens zum Theil, unverändert sublimiren, bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich unter Furfurolbildung (Anilinacetatpapier). Langsam schon an der Luft in alkalischer Lösung, glatter beim Erwärmen mit Silberoxyd entsteht aus ihr die *Dehydroschleimsäure*, $C_6H_4O_5$, die bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt sublimirt, bei raschem Erhitzen ein bei 128° schmelzendes Sublimat liefert und noch durch ihr Barytsalz, $C_6H_2O_5Ba + 2^1/_2 H_2O$, identificirt wurde. *Rh.*

---

[1]) Ber. 27, 1569—1570.

G. Magnanini und T. Bentivoglio. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure in Gegenwart von Chlorzink[1]. — Magnanini hatte früher gezeigt, dafs bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Lävulinsäure die Bildung eines Furanderivats stattfindet, indem wahrscheinlich in einer ersten Reactionsphase die Substitution der zwei Methylenwasserstoffe durch Acetylgruppen erfolgt. Verfasser untersuchten dieselbe Reaction bei der Bernsteinsäure und fanden, dafs beim Erhitzen dieser Säure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat und Chlorzink die Bildung einer kleinen Menge eines Oeles erfolgt, dessen Formel $C_8H_{10}O_2$ ist, und welches durch Erwärmen mit Ammoniak unter Druck quantitativ in α-α'-Dimethyl-β-acetylpyrrol übergeht. Die Substanz $C_8H_{10}O_2$ soll demnach als *α-α'-Dimethyl-β-acetylfuran* aufgefafst werden; ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung: $2\,C_4H_6O_4 + 3\,C_4H_6O_3 = 2\,C_8H_{10}O_2 + 4\,CO_2 + 5\,H_2O$. Das Essigsäureanhydrid wurde auf Bernsteinsäure in einem Autoclaven bei 200 bis 205° acht bis neun Stunden lang einwirken gelassen; alsdann wurde im luftleeren Raum die Essigsäure und ihr Anhydrid entfernt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene, angenehm riechende Oel siedet bei 193 bis 196°. Die Anwesenheit einer CO-Gruppe in Acetyldimethylfuran wurde durch die Bildung eines Oxims, $C_8H_{11}O_2N$, erwiesen. Behufs Darstellung dieses Oxims wurde das Acetyldimethylfuran mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in wässerig-alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Oxim wurde aus der Reactionsmasse durch Aether extrahirt, unter vermindertem Druck destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet silberne Blättchen, die bei 78° schmelzen. *Mio.*

G. Gennari. Spektrochemie des Cumarons und des Indens[2]. — Das synthetisch nach Rössing bereitete *Cumaron* ergab folgende Werthe, bezogen auf eine Temperatur von 16,3°: Specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, = 1,09714. $\mu_{H_\alpha} = 1{,}56259$, $\mu_D = 1{,}56897$; $\mu_{H_\beta} = 1{,}58544$; $\mu_{H_\gamma} = 1{,}60108$.

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 60{,}6 \text{ (ber. } 60{,}2).$$

$$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)\,d} = 34{,}89 \text{ (ber. } 34{,}78).$$

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 433—437; Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 301—303. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, I, 499—503; Gazz. chim. ital. 24, I, 468—474.

Das Cumaron zeigt danach dieselbe optische Anomalie wie die anderen heterocyklischen Kerne. Das vom Verfasser untersuchte *Inden* aus Steinkohlentheer erwies sich bei der nachfolgenden Analyse als nicht rein. Jedenfalls scheint, im Gegensatz zum Cumaron, das Inden [vgl. auch Perkin jun. und Révay[1]] sich optisch normal zu verhalten. *Rh.*

Thiophengruppe.

A. Töhl. Ueber die Sulfonirung des Thiophens und die Oxydation desselben durch Schwefelsäure zu einem neuen Dithienyl[2]). — Verfasser untersuchte das Verhalten des Thiophens gegen Schwefelsäure, in der Hoffnung, unter den Reactionsproducten das Dithienyl zu finden. Durch Behandeln von reinem Thiophen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht neben geringen Mengen des Dithienyls ein amorpher, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper. Diese Zersetzung des Thiophens ist bei Anwendung einer mit 5 Proc. Wasser verdünnten Schwefelsäure noch stärker. Die Bildung des amorphen Körpers kann aber durch Anwendung einer wasserfreien Schwefelsäure fast vollständig vermieden werden. Etwa 5 g reines Thiophen werden in ca. 50 g in Eiswasser gekühlte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure unter Umschütteln ziemlich schnell eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter Bräunung und SO_2-Entwickelung. Sie wird in viel Eiswasser gegossen. Durch Destilliren mit Wasserdämpfen erhält man in reichlicher Menge ein *Dithienyl*, $C_4H_3S-C_4H_3S$, welches in Alkohol, Eisessig, Aether u. s. w. leicht löslich ist, und aus wässerigem Alkohol in grofsen, farblosen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzp. 33° krystallisirt. Es ist ein Isomeres des von Nahnsen auf pyrogenem Wege erhaltenen Dithienyls vom Schmelzp. 83°. Der neue Körper siedet bei 260° (uncorr.) und liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessiglösung ein *Perbromdithienyl*, $C_4Br_3S.C_4Br_3S$ (Nadeln aus Benzol), vom Schmelzp. 257°. Aus der bei der Destillation des Dithienyls zurückbleibenden, schwefelsauren Lösung kann fast alles übrige angewandte Thiophen als sulfosaures Baryum oder Blei erhalten werden. Daher empfiehlt sich die Anwendung wenig rauchender Schwefelsäure für die Sulfonirung des Thiophens mehr, als die Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf ein

---

[1]) Dieser JB., S. 1565 ff. — [2]) Ber. 27, 665—667.

Gemisch von Thiophen mit Petroläther. Die Ausbeute an Dithienyl ist bei Anwendung stärker rauchender Säure geringer. — Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bromthiophene werden bromirte Dithienyle gebildet; gleichzeitig findet, aufser der Sulfonirung, Bromübertragung statt. Zum Beispiel giebt das Dibromthiophen neben bromirtem Dithienyl, Dibromthiophensulfosäure und niedriger bromirter Sulfosäure auch Tribromthiophen. *Min.*

A. Töhl und K. Schultz. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromthiophene [1]. — Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Monobromthiophen* (dargestellt durch Bromiren von Thiophen in Eisessiglösung) wird ein Theil des letzteren direct sulfonirt zu anscheinend zwei isomeren Sulfosäuren, während ein anderer Theil in ein Dithienylderivat umgewandelt wird, und ein dritter Theil durch Uebertragung von Brom Dibromthiophen liefert. Das Dithienylderivat wurde als *Hexabromdithienyl* vom Schmelzp. 257° identificirt. Beim Behandeln von Monobromthiophen mit rauchender Schwefelsäure entsteht neben bromirten Dithienylen nur eine Monobromthiophensulfosäure. Aus *Dibromthiophen* und concentrirter Schwefelsäure erhält man das bei 29° schmelzende *Tribromthiophen* neben einem *Dithienyl* vom Schmelzp. ca. 115°, aufserdem zwei Dibromthiophensulfosäuren und eine Monobromthiophensulfosäure. Dibromthiophen liefert mit rauchender Schwefelsäure *Tetrabromthiophen* vom Schmelzp. 114° und Mono-, Di- und Tribromthiophensulfosäuren. Die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Tribromthiophen verläuft analog der Reaction auf Dibromthiophen; ohne Bildung eines Dithienylderivates findet eine Bromübertragung statt. Tribromthiophen ist gegen concentrirte Schwefelsäure sehr beständig, beim Erhitzen auf 170° entsteht Tetrabromthiophen neben einem Dithienyl. *Min.*

K. Auwers und Titus V. Bredt. Ueber Dithienyle [2]. — Wie aus bernsteinsaurem Natrium nach der Volhard-Erdmann-schen Reaction Thiophen gewonnen wird, so bildet sich aus den Butantetracarbonsäuren, die man als Di-Bernsteinsäuren auffassen kann, ein Di-Thiophen, das *ββ-Dithienyl*:

$$\begin{array}{ccc} CH_2—CH—CH—CH_2 & & CH—C—C—CH \\ CO_2Na\ CO_2Na\ CO_2Na\ CO_2Na & \longrightarrow & CH.S.CH\quad CH.S.CH. \end{array}$$

Der Versuch wurde zuerst mit dem Natriumsalz der Butantetracarbonsäure vom Schmelzp. 189° durch Erhitzen mit Dreifach-

---

[1] Ber. 27, 2834—2839. — [2] Daselbst, S. 1741—1747.

schwefelphosphor genau nach Erdmann's Vorschrift ausgeführt. Aus der Butantetracarbonsäure vom Schmelzp. 236° wurde dasselbe Dithienyl in analoger Weise und ungefähr gleicher Ausbeute (10 Proc. der Theorie) gewonnen. Das *ββ-Dithienyl*, $C_8H_6S_2$, krystallisirt aus heifsem Ligroin in weifsen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 132°. Es ist leicht löslich in kaltem Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Eisessig und Ligroin. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. — *Tetrabrom-ββ-dithienyl*, $C_8H_2Br_4S_2$, entsteht, wenn man eine Lösung von Brom in Eisessig zu einer erwärmten essigsauren Lösung des Dithienyls fügt. Glänzende, weifse Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 137 bis 138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und mäfsig in heifsem Eisessig. — *Hexabrom-ββ-dithienyl*, $C_8Br_6S_2$, bildet sich sofort, wenn man das Tetrabromderivat direct mit einigen Tropfen Brom übergiefst. Es krystallisirt aus Eisessig oder Benzol in kurzen, derben Prismen vom Schmelzp. 183° und ist mäfsig löslich in Aether, fast unslöslich in siedendem Alkohol. — Beim Durchleiten von Thiophen durch eine rothglühende Röhre erhielt Nahnsen[1]) ein Dithienyl vom Schmelzp. 83°, und aus diesem ein Hexabromderivat vom Schmelzp. 255°. Ein drittes Dithienyl vom Schmelzp. 33° entsteht nach Töhl[2]) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Thiophen. Beide Dithienyle geben mit Isatin und Schwefelsäure dieselbe violettblaue Färbung, besitzen den gleichen Siedep. 260° und liefern ein Hexabromderivat mit fast gleichem Schmelzpunkt (257 resp. 255°). Verfasser haben zur Vergleichung beide Präparate von Neuem dargestellt. Das *Dibromderivat des Töhl'schen Dithienyls*, $C_8H_4Br_2S_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in grofsen, perlmutterglänzenden, dünnen Platten vom Schmelzp. 142 bis 143°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig und warmem Aether, schwer löslich in Alkohol. Liefert mit Brom ein *Tetrabromderivat*, $C_8H_2Br_4S_2$, welches in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 139 bis 140° krystallisirt. Das schon von Töhl beschriebene Hexabromderivat schmilzt bei 257°. Das Töhl'sche Dithienyl ist demnach unzweideutig von dem ββ-Dithienyl verschieden. Die Isomerie wurde noch durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt. — Das Nahnsen'sche Dithienyl ist kein einheitlicher

---

[1]) Ber. 17, 789, 2197; JB. f. 1884, S. 921 ff. — [2]) Ber. 27, 665; dieser JB., S. 1926.

Körper, sondern ein Gemisch von mindestens zwei isomeren Dithienylen, dem Töhl'schen, welches man wohl als $\alpha\alpha$-Dithienyl ansehen darf, und der $\beta\beta$-Verbindung. Ob das Product als dritten Bestandtheil vielleicht noch das $\alpha\beta$-Derivat enthält, mufs dahingestellt bleiben. *Min.*

O. Eberhard. Ueber das $\alpha\alpha$-Dithienyl [1]. — Die Versuche, *$\alpha\alpha$-Dithienyl* aus α-Bromthiophen mittelst Natrium oder aus α-Jodthiophen mittelst Zinkstaub oder Silber (durch Eisensulfat reducirt) zu erhalten, schlugen fehl. Das Töhl'sche Dithienyl vom Schmelzp. 33° wird aber erhalten, wenn man α-Jodthiophen mit Silber, welches durch alkalische Traubenzuckerlösung reducirt ist, auf 190 bis 210° erhitzt. Durch Kochen mit verdünnter Permanganatlösung wird das Dithienyl zu α-Thiophensäure vom Schmelzp. 126,5° oxydirt. *Min.*

Pyrrolgruppe.

W. Jacobi und G. Merling. Ueber das Verhalten ungesättigter Basen gegen Chlorwasserstoff [2]. — Merling [3]) hat gezeigt, dafs die ungesättigten Basen Dimethylpiperidin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, Butallylmethylcarbinamin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2$, und Butallylmethylcarbindimethylamin, $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_2$, unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung je 1 Mol. Chlorwasseretoff zu addiren vermögen und dafs die so entstehenden Hydrochlorbasen sich beim Erhitzen in isomere salzsaure Salze, resp. Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen umwandeln. Verfasser haben diese Untersuchungen fortgesetzt. β-Pipecolin wurde in *Dimethyl-β-pipecolinammoniumjodid*, $C_8H_{18}NJ$, Säulen aus Alkohol vom Schmelzp. 196 bis 197°, verwandelt. Mittelst feuchten Chlorsilbers erhält man aus dem Jodid das entsprechende Chlorid, welches ein Platindoppelsalz, $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4$, orangefarbene Octaëder vom Schmelzp. 258 bis 259° unter Zersetzung, und ein Golddoppelsalz, $C_8H_{18}NClAuCl_3$, goldgelben Niederschlag, vom Schmelzp. 235 bis 236° liefert. *Methyl-β-pipecolin*, $C_7H_{15}N$, entsteht aus Dimethyl-β-pipecolinammoniumchlorid durch trockene Destillation unter Abspaltung von Chlormethyl. Farblose, ölige Base. Siedep. 124 bis 126°. Spec. Gew. 0,818 bei 15°. Das Platindoppelsalz, orangefarbene Prismen, schmilzt bei 156 bis 158°, das Golddoppelsalz ist ein gelber Niederschlag. — *Methylbutallylcarbin-*

---

[1]) Ber. 27, 2919. — [2]) Ann. Chem. 278, 1—20. — [3]) Daselbst 264, 310; JB. f. 1891, S. 857 ff.

dimethylamin, $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$, bildet sich aus Dimethyl-β-pipecolinammoniumoxydhydrat (aus dem Ammoniumjodid und feuchtem Silberoxyd) durch Erhitzen im Oelbade unter Wasserabspaltung. Farbloses, mit Wasser nicht mischbares, nach Piperidin riechendes Oel. Siedep. 129 bis 130°. Spec. Gew. 0,767 bei 15°. Das Chlorhydrat bildet farblose Krystalle. — *Hydrochlormethylbutallylcarbindimethylamin*, $CH_3.CHCl.CH_2.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$. Das Chlorhydrat (bräunlicher Syrup) bildet sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylcarbindimethylamin. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{18}NCl.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Blätter vom Schmelzp. 77 bis 78°; das Golddoppelsalz schmilzt bei 68 bis 70°. Aus der freien Base erhält man durch Erhitzen auf dem Wasserbade *Dimethyl-$\alpha\beta_1$-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid*,

$$\begin{array}{l} CH(CH_3).CH_2 \\ | \\ CH_2.CH(CH_3) \end{array} \!\!>\! N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3. \\ Cl \end{cases}$$

Aus diesem Chlorid entsteht durch trockene Destillation neben Chlormethyl *Methyl-α-β_1-Dimethylpyrrolidin*,

$$\begin{array}{l} CH(CH_3).CH_2 \\ | \\ CH_2.CH(CH_3) \end{array} \!\!>\! NCH_3,$$

ein farbloses Oel vom Siedep. 111 bis 113° und spec. Gew. 0,790 bei 15°; das Platindoppelsalz, orangegelbe Prismen, schmilzt bei 179 bis 180°, das Golddoppelsalz, goldgelber Niederschlag, bei 98 bis 99°. *Methylallylaceton*, $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CO.CH_3$, aus Methylallylacetessigester, ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 138 bis 140° und spec. Gew. 0,845 bei 15°. Durch Reduction des Methylallylacetonphenylhydrazons nach Tafel's Methode entsteht *Methylbutallylmethylcarbinamin*, $CH_2:CH.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).NH_2$, ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares Oel vom Siedep. 133 bis 136° und spec. Gew. 0,793 bei 15°. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Blätter vom Schmelzp. 157 bis 158°. — *Hydrochlormethylbutallylmethylcarbinamin*, $CH_3.CHCl.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).NH_2$. Das Chlorhydrat bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylbutallylmethylcarbinamin; das Platindoppelsalz ist ein blättrig krystallinischer, orangefarbener Niederschlag vom Schmelzp. 157 bis 158°. Die freie Hydrochlorbase, farbloses Oel, liefert beim Erwärmen im Wasserbade das Chlorhydrat des *$\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidins*,

$$\begin{array}{l} CH(CH_3).CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \text{———} CH(CH_3) \end{array} \!\!>\! NH.HCl.$$

Das freie Trimethylpyrrolidin ist ein farbloses, mit Wasser mischbares Oel vom Siedep. 126 bis 128° und spec. Gew. 0,816 bei 15°; das Platindoppelsalz bildet orangerothe Prismen vom Schmelzp. 205 bis 206°. *Dimethyl-$\alpha\alpha_1\beta$-trimethylpyrrolidinammoniumjodid*, $C_9H_{20}NJ$, entsteht unter Wärmeentwickelung durch successive Einwirkung von Jodmethyl und methylalkoholischem Kali auf die methylalkoholische Lösung des $\alpha\alpha_1\beta$-Trimethylpyrrolidins. Farblose Prismen aus Alkohol. — *Allylbutallylmethylcarbinamin*, $(CH_2:CH.CH_2)_2CH.CH(CH_3).NH_2$, entsteht durch Reduction des Phenylhydrazons des Diallylacetons. Farbloses, mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep. 174 bis 176°. Spec. Gew. 0,826. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°. *Hydrochlorallylbutallylmethylcarbinamin*, $(CH_3.CHCl.CH_2)(CH_2:CH.CH_2)CH.CH(CH_3).NH_2$. Das Chlorhydrat entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Allylbutallylmethylcarbinamin. Das Platindoppelsalz, blafsgelber Niederschlag, schmilzt bei 158 bis 159° unter Zersetzung. Die freie Hydrochlorbase ist ein farbloses Oel. Ihre ätherische Lösung scheidet salzsaures *$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin* ab, aus welchem die freie Base, $C_9H_{17}N$, als braunes Oel vom Siedep. 174 bis 176° und spec. Gew. 0,685 bei 15° erhalten wird. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangegelbe Blätter. — *Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidinammoniumjodid*,

$$\begin{array}{l} CH_2:CH.CH_2.CH\ .\ CH(CH_3) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2.CH(CH_3) \end{array} \!\!> N \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3, \\ J \end{array}$$

entsteht durch successive Einwirkung von Jodmethyl und methylalkoholischem Kali auf $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin. Es wird durch feuchtes Chlorsilber in das entsprechende Ammoniumchlorid übergeführt. Das Platindoppelsalz des Chlorids, $(C_{11}H_{22}NCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Oktaëder; das Golddoppelsalz ist ein goldgelber Niederschlag. Salzsaures $\alpha\alpha_1$-Dimethyl-β-allylpyrrolidin vermag keine Salzsäure mehr aufzunehmen. *Min.*

Ludwig Senfter und Julius Tafel. Zur Kenntnifs der γ-Amidovaleriansäure (Amino-4-Pentansäure) und des Methylpyrrolidons[1]). — Die Acetylirung und Methylirung der von Tafel durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons dargestellten γ-Amidovaleriansäure hat bisher nicht zu fafsbaren Producten geführt. *Benzoyl-γ-amidovaleriansäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$, aus der Säure und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, bildet weifse Krystalle

[1]) Ber. **27**, 2313—2314.

vom Schmelzp. 132°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether und Benzol. — *1-Acetyl-2-methylpyrrolidon*, $C_7H_{11}O_2N$, aus Methylpyrrolidon und Essigsäureanhydrid, ist ein gelbliches Oel vom Siedep. 224 bis 226°. Es riecht pfefferminzartig, ist in kaltem Wasser löslich und mit Aether, Alkohol und Benzol mischbar. — *1-2-Dimethylpyrrolidon*, $C_6H_{11}ON$, entsteht durch Erhitzen von Methylpyrrolidon mit Jodmethyl im Rohr auf 150°. Farbloses Oel. Siedep. 215 bis 217°. Mit Wasser und Aether mischbar.
Min.

W. Vaubel. Ueber das Verhalten einiger stickstoffhaltiger Kerne gegen nascirendes Brom [1]). — *Pyrrol* nimmt rasch zwei Atome Brom auf. Durch die Ausscheidung des Dibromides wird die weitere Bromaufnahme verlangsamt; zum Schlusse sind etwas mehr als 3 At. Brom verbraucht. Durch Polymerisation wird etwas Pyrrol dem Einflufs des Broms entzogen; man darf deshalb annehmen, dafs die Imidgruppe die Aufnahme von 4 At. Brom bewirken würde. Dieses Ergebnifs stimmt mit der vom Verfasser gegebenen Configuration des Pyrrols (vgl. d. Orig.) gut überein. Weder Pyridin, noch Chinolin, Phenylacridin u. s. w. sind im Stande, Brom in bemerkenswerther Menge aufzunehmen. Erst bei Ueberschufs von Brom findet langsame Einwirkung statt. Die Imidogruppe des Piperidins wirkt nicht bromsubstituirend. Verfasser betrachtet dieses Verhalten als Beweis für die Richtigkeit seiner Anschauung, nach welcher die Imidgruppe durch das Aufheben der Centralbindung die Möglichkeit einer stetigen Einwirkung fast gänzlich verliert. Die Angabe Buchner's, dafs das Pyrazol nur 1 At. Brom aufzunehmen vermag, stimmt mit der vom Verfasser gegebenen Configuration (vgl. d. Orig.) überein, weil die Imidogruppe dort nur auf ein Wasserstoffatom wirken kann. Dagegen kann das (1)-Phenylpyrazol 3 At. Brom aufnehmen. Dies läfst sich nach Verfasser durch die Gröfse der Phenylgruppe erklären. *Min.*

C. U. Zanetti. Ueber die Verbindung des Pyrrols mit der Ferrocyanwasserstoffsäure [2]). — Beim Vermischen unter Eiswasserkühlung einer Lösung von 10 g Pyrrol in 200 ccm 10 proc. Salzsäure mit einer Lösung von 15 g Ferrocyankalium in 75 ccm Wasser erhält man einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, welcher rasch gesammelt und über Schwefelsäure und geschmolzenes Kalihydrat gestellt wird. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_4H_5N)_4 . H_4Fe(CN)_6$. Man könnte glauben, dafs diese

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 367—369. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 373—375.

Verbindung das normale Salz des Pyrrols mit der Ferrocyanwasserstoffsäure darstelle; doch erhält man bei der Behandlung der Substanz mit Kalilauge nicht Pyrrol zurück, sondern eine weifse, käsige, amorphe Substanz, die sich nach und nach färbt und nicht gereinigt werden konnte. *Mio.*

M. Dennstedt und F. Voigtländer. Ueberführung des Pyrrols in Indol[1]. — Alle Bemühungen, aus dem Tripyrrol durch Abspaltung von 2 Mol. Ammoniak Carbazol zu erhalten, blieben erfolglos. Thatsächlich wird zwar sowohl aus dem Pyrrol selbst als auch aus dem Tripyrrol durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren Ammoniak abgespalten, das Endproduct ist und bleibt aber immer das von constanter Zusammensetzung nicht zu erhaltende Pyrrolroth. Bekanntlich geht der Verharzung des Pyrrols durch Salzsäure oder Schwefelsäure, wenn man nicht mit ganz concentrirter Säure arbeitet, zunächst vollständige Lösung voraus. Uebersättigt man eine solche Lösung vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so erhält man eine weifse, flockige Fällung, die mit dem freien *Tripyrrol* und wahrscheinlich auch mit der von Ciamician und Zanetti aus den Doppelsalzen des Pyrrols erhaltenen[2] freien Base identisch ist. Aus dem Filtrat vom Tripyrrol läfst sich durch Aether ein Oel, welches später erstarrt, neben Krystallen ausschütteln. Nach Verfassern ist das Oel gleichfalls Tripyrrol, $(C_4H_5N)_3$; die Krystalle sind aber noch höher polymerisirt. Das krystallisirte Tripyrrol ist einer noch weiteren Polymerisation fähig. Es wird beim Aufbewahren in Aether schwer löslich und krystallisirt dann aus Aethyl- oder Methylalkohol in derben, weifsen Nadeln, die bei 121° schmelzen und ebenfalls die Zusammensetzung des Pyrrols besitzen. Wenn man das ölige oder auch das erstarrte Tripyrrol auf dem Wasserbade erwärmt oder mit Wasser kocht, so entweicht Ammoniak nach der Gleichung $(C_4H_5N)_3 = NH_3 + C_{12}H_{12}N_2$. Der Körper $C_{12}H_{12}N_2$ wurde noch nicht in analysenreinem Zustande erhalten; er zerfällt beim Erhitzen über 300° in Pyrrol und *Indol*: $C_{12}H_{12}N_2 = C_4H_5N + C_8H_7N$. Der Zerfall des Tripyrrols in Ammoniak, Pyrrol und Indol kann auch in einer einzigen Operation vorgenommen werden, wenn man irgend eines der oben erwähnten, polymerisirten Pyrrole direct der trockenen Destillation unterwirft. *Min.*

C. U. Zanetti und E. Levi. Synthese von Pyrrolverbindungen aus Nitrosoketonen[3]. — Knorr hatte gefunden, dafs bei

[1] Ber. 27, 476—480. — [2] Ber. 26, 1712; JB. f. 1893, S. 1679. — [3] Gazz. chim. ital. 24, I, 546—554.

der Reduction einer äquimolekularen Mischung von Acetessigäther und Nitrosoacetessigäther ein Pyrrolderivat entsteht. Dieselbe Reaction wurde auch von Zanetti[1]) mit dem Acetylaceton und seinem Isonitrosoderivat ausgeführt. Die Verfasser haben nunmehr eine Mischung von Acetylaceton und Nitrosoacetessigäther und eine solche von Nitrosoacetylaceton und Acetessigäther in essigsaurer Lösung der Reduction vermittelst Zinkstaub unterworfen, wobei sie zwei isomere tetrasubstituirte Pyrrolabkömmlinge erhalten haben. Der aus den zwei ersten Verbindungen entstehende *α-β¹-Dimethyl-β-acetyl-α¹-pyrrolcarbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_3N$, schmilzt bei 143° und krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden Nadeln. Die entsprechende Säure, $C_9H_{11}O_3N$, wird leicht durch Verseifung mittelst wässeriger Alkalilauge erhalten. Sie sublimirt beim Erhitzen theilweise und schmilzt unter Kohlensäureentwickelung zwischen 208 und 210°, indem dabei das *α-β¹-Dimethyl-β-acetylpyrrol* entsteht. Behufs Darstellung der letzteren Verbindung erhitzt man die erwähnte Säure in einer Retorte und krystallisirt das Destillat zuerst aus Wasser, worin man etwas Soda gelöst hatte, dann aus einer Mischung von Essigäther und Petroleumäther um. Die neue Verbindung $C_8H_{11}ON$ schmilzt bei 139 bis 140° und stellt glänzende Nädelchen dar. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigäther, sehr wenig in Petroleumäther, ziemlich in siedendem Wasser. Auch in concentrirter Salzsäure ist sie löslich und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Die salzsaure Lösung liefert mit Gold- und Platinchlorid unbeständige Salze. Die *α-β¹-Dimethyl-β-acetyl-α¹-pyrrolcarbonsäure* giebt, wie die anderen Pyrrolcarbonsäuren, welche das Carboxyl in benachbarter Stellung zu der Imidogruppe enthalten, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Pyrocoll, welches in diesem Falle die Formel $C_{18}H_{18}O_4N_2$ besitzt und aus Eisessig in langen, seideglänzenden, bei 206 bis 208° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Diese Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, beim Erhitzen mit Aetzalkalien wird sie allmählich unter Bildung der ursprünglichen Säure aufgelöst. Aus Nitrosoacetylaceton und Acetessigäther entsteht der Aethyläther der *α-β¹-Dimethyl-α¹-acetyl-β-pyrrolcarbonsäure* (Schmelzp. 142 bis 143°), welcher schon von Magnanini[2]) aus dem Monoäthylester der *α-β¹*-Dimethyl-*β-α¹*-pyrroldicarbonsäure durch Essigsäureanhydrid erhalten wurde. Durch Verseifung dieses Esters wurde die bei

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, II, 299; JB. f. 1893, S. 1681 ff. — [2]) Gazz. chim. ital. 18, 445; JB. f. 1888, S. 1014 ff.

252 bis 254° schmelzende Säure, $C_9H_{11}O_8N$, bereitet, welche im Gegensatz zu der oben erwähnten isomeren Säure kein Pyrocoll zu geben vermag. *Mio.*

S. **Ruhemann** und F. E. **Allhusen**. Bildung von Pyrrolderivaten aus Aconitsäure[1]). — Verfasser sind ausgegangen bei ihrer Untersuchung von dem Dibromtricarballylsäureäthylester, den sie durch Bromanlagerung an den in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Aconitsäureäthylester darstellten. Als obiger Ester mit Baryt behandelt wurde, um das Halogen gegen Hydroxyl auszutauschen, resultirte neben Brombaryum Baryumoxalat und bernsteinsaures Baryum. Erwärmt man den erwähnten Aether mit Anilin auf dem Wasserbade, filtrirt von dem ausgeschiedenen Anilinchlorhydrat ab, wäscht mit Aether nach, schüttelt das ätherische Filtrat zur Beseitigung von überschüssigem Anilin mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt schliefslich den Aether ab, so hinterbleibt ein zähes Oel, aus dem sich nach einigen Stunden Nadeln von dem *Anhydroanilaconitsäureäther*, $C_{16}H_{17}NO_5$ (Formel I), vom Schmelzp. 87 bis 88° abschieden. Als das Oel dann auf 250 bis 260° erhitzt wurde, schieden sich noch geringe Mengen von Diphenylcarbamid ab, während allmählich der flüssige Antheil nach dem Stehen krystallinisch wurde und eine isomere Verbindung, $C_{16}H_{17}NO_5$, den *Phenylpyrrolondicarbonsäureäthylester* (Formel II) vom Schmelzp. 181°, lieferte.

```
I.                                          II.
            N.C6H5                   COOC2H5.C——CH
          C<  |                              ||    ||
          ¦|  CO                     COOC2H5.C    C.OH
COOC2H5.CH2.C.COOC2H5                         \  /
                                              N.C6H5.
```

Die Verbindung vom Schmelzp. 87 bis 88° löst sich in Ammoniak wahrscheinlich unter Bildung eines Ammoniumsalzes, aus dessen Lösung Salzsäure die ursprüngliche Verbindung wieder ausfällt. Läfst man hingegen Phenylpyrrolondicarbonsäureester mit concentrirtem wässerigen Ammoniak stehen, so bildet sich eine rothe Lösung, aus der Salzsäure eine gelbe Fällung abscheidet, die das saure *Phenylpyrrolondicarbonsäureamid*, $C_{12}H_{10}N_2O_4$, darstellt. Kocht man letzteres mit Kalilauge, so erhält man auf Zusatz von Säure zur alkalischen Lösung die *Phenylpyrrolondicarbonsäure*, $C_{12}H_9NO_5$; farblose, bei 227° schmelzende Nadeln. *Tr.*

---

[1]) Chem. Soc. J. 65, 9—15.

Pyrazolgruppe.

Th. Curtius. Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung. II. F. Wirsing. Ueber das Pyrazolin und einige seiner Derivate [1]). — *Pyrazolin*,

$$\begin{array}{c} N.NH.CH_2 \\ \cdot\cdot \qquad \cdot \\ HC\text{———}CH_2. \end{array}$$

Zur Darstellung wird Acroleïn mit der dreifachen Menge Aether verdünnt und in etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat, über welchem sich ebenfalls eine Aetherschicht befindet, unter Abkühlung eingetropft. Man giefst das Product in eine flache Schale und übersättigt nach Verdunsten des Aethers mit concentrirter Salzsäure. Die wässerige Flüssigkeit wird bei etwa 70° eingedampft, bis sie eine syrupöse Beschaffenheit anzunehmen beginnt. Das sich ausscheidende Diammoniumbichlorid wird auf Glaswolle abgesaugt und das Filtrat weiter eingedampft. Beim Stehen über Kali scheidet sich Pyrazolinchlorhydrat in sehr langen, schwertförmigen Prismen ab. Dieselben werden über Glaswolle abgesaugt, mit 90proc. Alkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Zur Entfernung der letzten Spuren Hydrazinbichlorid mufs das Salz wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält im Ganzen nur die Hälfte der Theorie an Pyrazolinchlorhydrat. Aus dem Salz wird die Base durch Kali in concentrirter wässeriger Lösung abgeschieden, mit Aether ausgezogen, über Kali getrocknet und destillirt. Pyrazolin ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem Geruch. Siedep. 144°. Flüchtig mit Wasser- und Aetherdämpfen. In allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar. Das Chlorhydrat, $C_3H_6N_2.HCl$, schmilzt bei 130°. Das Chloroplatinat bildet gelbe Nädelchen. Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 130°. Pyrazolin ist sehr beständig gegen concentrirte Mineralsäuren, ein Beweis für seine ringförmige Constitution. Durch Einwirkung von heifsen concentrirten Alkalien wird es unter Ammoniakentwickelung angegriffen. Von Oxydationsmitteln wird es energisch unter Gasentwickelung zersetzt. Permanganat reagirt sofort in Sodalösung in der Kälte (Unterschied von Pyrazol). Eisenchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und feuchtes Silberoxyd erzeugen schon in der Kälte Gasentwickelung und Oxydation der Lösung. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme allmählich, Gold-

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 531—554.

salzlösung sofort zu Metall reducirt. Die Salze färben Holzstoff in den verdünntesten Lösungen intensiv dunkelgelb. Brom führt Pyrazolin glatt in Pyrazol über. Die Versuche wurden nach der Methode von Buchner[1]) ausgeführt. Die Reaction eignet sich zur Darstellung gröfserer Mengen Pyrazol. Benzaldehyd verbindet sich mit Pyrazolin unter Wasserabspaltung zu einem öligen Producte. *Azobenzolpyrazolin*, $C_3H_5N_2 . N:N . C_6H_5$, entsteht aus Pyrazolinchlorhydrat und Diazobenzolchlorid. Grofse, ziegelrothe Prismen vom Schmelzp. 80°, löslich in Säuren mit scharlachrother Farbe. — *(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin*,

$$\begin{array}{c} N . NH . C(CH_3)_2 \\ H_3C . C \text{———} CH_2, \end{array}$$

entsteht durch Mischen äquimolekularer Mengen Mesityloxyd und Hydrazinhydrat. Farbloses Oel vom Siedep. 66 bis 69° bei 20 mm. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Das Chlorhydrat, farblose Prismen aus Alkohol, schmilzt bei 170° unter Zersetzung, das Pikrat, gelbe Nädelchen, bei 138°, die Quecksilberchloridverbindung, $C_6H_{12}N_2 . 2HgCl_2$, farbloser Niederschlag, wird durch Wasser leicht zersetzt; das Chloroplatinat krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 186°. *(1)-Benzoyl-(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin*, $C_{13}H_{16}ON_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 236°. *(1,3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinjodid*, $C_7H_{15}N_2J$, aus Trimethylpyrazolin und Jodmethyl, scheidet sich aus Alkohol auf Aetherzusatz in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 154° aus. — Bei der Darstellung des *(1)-Phenylpyrazolins* aus Acroleïn und Phenylhydrazin erhielt Verfasser als Nebenproduct einen *Körper* von der Formel $C_{24}H_{34}O_{12}N_6$, welcher aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 223° erhalten wird. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. — *Benzal-(1)-Phenylpyrazolin*, $C_{16}H_{14}N_2$, aus Phenylpyrazolin und Benzaldehyd durch Erhitzen auf 120° und dann auf 200°. Leichtes, weifses Pulver aus Benzol. Schmelzp. 235°. Eine zweite Modification entsteht durch Kochen des Phenylpyrazolins mit Benzaldehyd am Rückflufskühler; sie bildet ein ockergelbes Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt. — *Isonitroso-(1)-Phenylpyrazolin*, $C_9H_9ON_3$, aus Phenylpyrazolin und Natriumnitrit in Eisessiglösung. Ziegelrothe Nadeln aus Wasser vom Schmelzp. 148°. — *Azobenzol-(1)-Phenylpyrazolin*, $C_{15}H_{14}N_4$, aus Phenylpyrazolin und Diazobenzolchlorid, krystallisirt aus Alkohol

[1]) Ann. Chem. 273, 228; JB. f. 1893, S. 1683 ff.

oder Aether in purpurrothen Nadeln vom Schmelzp. 156°. Das Chlorhydrat ist ein dunkelvioletter Niederschlag. Bei der Reduction des Azobenzolphenylpyrazolins mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Anilin und vielleicht Amidophenylpyrazolin. *Bisphenylpyrazolinchlorhydrat*, $C_{18}H_{20}N_4 . HCl$(?), entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Phenylpyrazolinlösung und krystallisirt aus Aether in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 175°. Es ist sehr unbeständig und giebt schon an der Luft Salzsäure ab. Das freie *Bisphenylpyrazolin*, $C_{18}H_{20}N_4$, krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in heifsem Benzol. Die Lösung der Base in Eisessig ist kirschroth, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth bis blau, in concentrirter Salpetersäure indigblau, in concentrirter Salzsäure tiefgrün. Die Farben sind sehr unbeständig. — Durch Behandeln von Allyljodid mit Hydrazinhydrat in ätherischer Lösung entsteht neben viel Diammoniummonojodid ein farbloser Körper, $C_9H_{17}N_2J$, vom Schmelzp. 102°. *Min.*

Eduard Buchner und Hugo Witter. Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester[1]. — In dieser und den beiden folgenden Abhandlungen sind die Additionsreactionen zwischen Diazoessigester einerseits, Aconit-, Citracon- und Itaconsäureester andererseits beschrieben. Man gelangt zu Abkömmlingen des Pyrazolins. Am leichtesten, schon bei gewöhnlicher Temperatur, verläuft die Reaction bei Itaconsäureester; Aconit- und Citraconsäureester müssen mit der Diazoverbindung auf 60 beziehungsweise 80° erwärmt werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Additionsproduct ist am besten bei Itaconester, gut bei Aconitester, sehr schlecht bei Citraconester. Die Ursache dieser differirenden Resultate dürfte in dem gleichzeitigen Entstehen von isomeren Verbindungen zu suchen sein, welche bei der Addition von Aconitester auch in krystallisirter Form isolirt wurden. Dafs diese Verbindungen stereochemisch isomer sind, ist durch die Ueberführung der einen in die andere mittelst Bromwasserstoff bewiesen. Die Pyrazolinderivate aus Aconit-, Citracon- und Itaconester spalten bei höherer Temperatur den gesammten Stickstoff als solchen ab und bilden Trimethylenderivate. — Aus Aconitsäuremethylester und Diazoessigmethylester erhält man je nach den angewendeten Bedingungen zwei stereoisomere *Pyrazolin-3-4-5-tricarbonessigsäuremethylester*,

[1] Ber. 27, 868—876; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1683 ff.

$$\begin{array}{l} CH_3O_2C.CH_2 \\ CH_3O_2C \end{array}>C\text{———}C.CO_2CH_3 \qquad CH_3O_2C\underset{H}{>}C.NH.N,$$

vom Schmelzp. 104° bezw. 153°. Der Ester vom Schmelzp. 104° bildet derbe, farblose Krystalle. Leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, Wasser, Eisessig. Liefert durch Verseifen mittelst methylalkoholischen Kalis eine in Wasser leicht lösliche Säure (weifses Pulver), die bei 118° siedet und bei 155 bis 160° unter Zersetzung schmilzt. Durch Verseifen mittelst wässeriger concentrirter Salzsäure entsteht eine Estersäure, $C_4H_4N_2.(CO_2CH_3)_3(CO_2H)$, welche aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167° krystallisirt. Durch Eisessigbromwasserstoff wird der Ester vom Schmelzp. 104° in die stereoisomere Verbindung vom Schmelzp. 153°, farblose Nadeln, umgelagert. Beide stereoisomere Pyrazolintricarbonessigsäureester gehen beim Erhitzen auf 160 bis 190° und 40 mm Druck in *Trimethylen-cis-3-trans-1,2-tricarbonsäure-cis-1-essigsäuremethylester*,

$$\begin{array}{l} CH_3CO_2.CH_2 \\ CO_2CH_3 \end{array}>C\overset{H}{—}C<\begin{array}{l} CO_2CH_3 \\ H \end{array} \qquad \diagdown\diagup \; C.CO_2CH_3,$$

über. Der neue Körper ist in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether leicht löslich; wird aus Ligroin zunächst als Oel erhalten, welches sich in Drusen, aus flachen Prismen zusammengesetzt, verwandelt. Schmelzp. 67°. Siedep. 210 bis 215° bei 40 mm Druck. Bei der Verseifung des Trimethylentricarbonessigesters mit Natriumcarbonatlösung bei 65° entsteht eine *Lactonsäure*, $C_7H_8O_6$, welche aus Aether durch Ligroinzusatz in kleinen farblosen Drusen ausgeschieden wird. Schmelzp. 190°. *Min.*

Eduard Buchner und Hans Dessauer. Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester[1]). — *Methylpyrazolin-3-4-5-tricarbonsäuremethylester*,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3CO_2 \end{array}>C\text{———}C.CO_2CH_3 \qquad CH_3CO_2\underset{H}{>}C.NH.N,$$

wird erhalten, wenn man Citraconsäuremethylester (Fraction 112 bis 116° bei 25 mm Druck) mit Diazoessigmethylester bei allmählich steigender Temperatur von 60 bis 120° erhitzt. Krystallisirt aus Aether in grofsen Prismen vom Schmelzp. 86°. Geht

[1]) Ber. 27, 877—879.

durch Erhitzen auf 175 bis 190° bei 25 mm Druck in *Methyltrimethylentricarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}O_6$, über, welcher aus Wasser, Aether, Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 77° krystallisirt und durch Verseifung mit kochender Natronlauge *Methyltrimethylen-1-2-3-tricarbonsäure*, $CO_2H.C(CH_3).CH(CO_2H).CH.CO_2H$, liefert. Die freie Säure wird aus Aether durch Ligroinzusatz in farblosen Wärzchen vom Schmelzp. 191° erhalten. *Min.*

Eduard Buchner und Hans Dessauer. Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Säureester[1]). — *Pyrazolindicarbonessigsäuremethylester*,

$$\begin{array}{l} H_2C\text{———}C.CO_2CH_3 \\ CH_3CO_2.CH_2>C.NH.N, \\ CH_3CO_2 \end{array}$$

entsteht aus Itaconsäuremethylester (Siedep. 115 bis 120° bei 25 mm Druck) und Diazoessigmethylester schon bei gewöhnlicher Temperatur. Krystallisirt aus Aether oder kochendem Wasser in farblosen, sammtartigen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 91°. Liefert beim Erhitzen auf 160 bis 180° bei 35 mm Druck ein hellgelbes, stickstofffreies Oel, welches durch Kochen mit wässeriger Natronlauge neben einer nicht isolirten, in Wasser und Aether sehr leicht löslichen, ungesättigten Säure *Trimethylen-1,2-dicarbon-1-essigsäure*, $CO_2H.CH_2.C(CO_2H).CH_2.CH.COOH$, liefert. Letztere Säure scheidet sich aus concentrirter Aetherlösung als farblose, harte Krystallkruste aus. Schmelzp. 212° unter Zersetzung. *Min.*

Th. Curtius und H. A. Försterling. Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline[2]). — Dimethylketazin (Bisdimethylazimethylen), $(CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2$, lagert sich glatt in 3-Methyl-5-Dimethylpyrazolin,

$$\begin{array}{l} N\text{———}C.CH_3 \\ HN.C(CH_3)_2.CH_2, \end{array}$$

um, wenn man das Ketazin mit Maleïnsäure zusammenbringt oder maleïnsaures Hydrazin mit Aceton behandelt. In letzterem Falle bildet sich zunächst aus Hydrazin und Aceton Dimethylketazin, welches sich mit Maleïnsäure sofort zu maleïnsaurem Trimethylpyrazolin vereinigt. *Maleïnsaures Hydrazin*, $C_2H_2(COOH)_2.N_2H_4$ krystallisirt mit 1 oder 2 Mol. Wasser in farblosen Nädelchen, welche in Wasser leicht löslich sind. *Maleïnsaures Trimethyl-*

[1]) Ber. 27, 879—881. — [2]) Daselbst, S. 770—773.

pyrazolin, $C_2H_2(COOH)_2 . C_3H_3N_2(CH_3)_3$, bildet farblose Krystallnadeln vom Schmelzp. 127°, es dissociirt in wässeriger oder alkoholischer Lösung beim Eindampfen und wird durch Säuren oder Alkalien sofort zerlegt. Das freie Trimethylpyrazolin erwies sich als identisch mit dem aus Mesityloxyd und Hydrazinhydrat dargestellten 3-Methyl-5-dimethylpyrazolin. Auch Fumarsäure vermag Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin umzuwandeln, aber erst durch anhaltendes Erhitzen auf 100°. *Min.*

R. v. Rothenburg. Ueber 5-Phenylpyrazolin [1]). — Das Cinnamylidenazin, $C_6H_5 . CH:CH.CH:N.N:CH.CH:CHC_6H_5$, welches durch Einwirkung von Hydrazin auf Zimmtaldehyd in der Kälte entsteht, geht durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 120° in *5-Phenylpyrazolin*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=\!=\!=}CH \\ \; \cdot \qquad\qquad \cdot \\ HN.CH(C_6H_5).CH_2, \end{array}$$

über. Das 5-Phenylpyrazolin ist ein Oel; es giebt eine gelbrothe Nitrosoverbindung, ein gelbbraunes Benzaldehydderivat und einen blutrothen Azokörper. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat eines *Bis-5-Phenylpyrazolins*, dessen Chloroplatinat, $2[2(C_9H_{10}N_2)HCl]PtCl_4 + 7H_2O$, gelbe, körnige Krystallaggregate bildet. Aus Benzoylaldehyd und Hydrazinhydrat erhielt Verfasser ein *Phenylpyrazol* vom Schmelzp. 228°. Analog liefert Acetessigaldehydnatrium mit Hydrazinacetat *Methylpyrazol*, welches ein gelbes, körnig-krystallinisches Chloroplatinat, $2[C_4H_6N_2 . HCl]PtCl_4$, giebt. *Min.*

Ludwig Knorr. Untersuchungen in der Pyrazolreihe (Erste Abhandlung). Ueber die Constitution des Pyrazols [2]). — Nach den vom Verfasser früher beschriebenen Methoden zur synthetischen Gewinnung von Pyrazolen aus Hydrazinen wurden zunächst mittelst des Phenylhydrazins und einiger anderer aromatischer Hydrazine Abkömmlinge des 1-Phenylpyrazols dargestellt. Derivate des 1-Methylpyrazols wurden durch Condensation der Methylhydrazins mit β-Diketonen und dem Acetessigester gewonnen. Ferner stellte Verfasser eine grofse Zahl von Pyrazolderivaten mittelst Hydrazinhydrat dar. Als wichtigstes Resultat dieser Untersuchungen hat sich die Thatsache ergeben, *dafs das Molekül des Pyrazols symmetrisch gebaut ist.* Die gebräuchlichen Pyrazolformeln:

---

[1]) Ber. 27, 788—790. — [2]) Ann. Chem. 279, 188—216.

```
      H                 H                H
      |                 |                |
      N                 N                N
    /   \             /   \            /   \
  HC     N           C     N          C     N
  ||     ||
  HC-----CH
                       C---C            C---C
```

Knorr, Balbiano   Buchner   Bamberger

stehen im Widerspruch zu diesem Ergebniſs. Sie lassen die Existenz von vier isomeren Monomethylpyrazolen erwarten, von welchen sich aber zwei, nämlich das 3-Methylpyrazol und das 5-Methylpyrazol, als identisch erwiesen haben. Die Stellen 3 und 5 im Pyrazolkern sind demnach gleichwerthig. Da kein Grund vorhanden ist, von den beiden tautomeren Methylpyrazolen das eine stabil, das andere labil anzunehmen, so bleiben nach Verfasser nur zwei Hypothesen zur Erklärung der Identität des 3-Methylpyrazols und 5-Methylpyrazols übrig. *1. Hypothese*: Dem Pyrazol kommt die symmetrische Formel (I.) zu, die Verfasser als *Methylenformel* bezeichnet. Diese Form des Pyrazols ist in Alkylderivaten existenzfähig; aus Dimethylacetylaceton und Hydrazinhydrat entsteht ein Tetramethylpyrazol, dem nur die Formel II zukommen kann. Gegen die Methylenformel spricht aber die Thatsache, daſs die Pyrazole das Verhalten *secundärer Basen* zeigen. *2. Hypothese:* Die Identität von 3- und 5-Methylpyrazol ist bedingt durch die intramolekulare Atombewegung des Pyrazols. Beide Formen stellen Phasen der Atombewegung dar, so daſs die Isomerie der Tautomerie Platz macht. Diese Hypothese ist vollständig analog der von Kekulé zur Erklärung der Identität der 1,2- und 1,6-Disubstitutionsproducte (o-Biderivate) des Benzols aufgestellten Oscillationshypothese. Der Pyrazolkern enthält als Ringglieder zweifellos zwei Stickstoffatome und drei Methine. Diesen fünf Ringgliedern bleiben fünf Valenzen verfüglich, von denen vier zur Bildung von zwei Doppelbindungen in fünffacher Weise Veranlassung geben können (Formel III bis VII), während die freibleibende fünfte Valenz das vierte Wasserstoffatom des Pyrazols bindet.

```
       I.                      II.                        III.
     N—N                      N—N                        \N—N
HC//     \\CH     CH3.C//         \\C.CH3          CH//      \\CH
   \CH2/                 \C/                           \\CH/
                     CH3/   \CH3

     IV.               V.                VI.               VII.
     N-N/             N=N               N-N               N=N
CH//    \\CH     CH/     \CH—      CH//    \\CH    —CH/      \CH.
  \\CH//           \\CH/              \CH/             \CH//
                                       |
```

Macht man nun die Annahme, dafs die Stellung der zwei Doppelbindungen keine unveränderlich starre, sondern in Folge der Bewegung der Ringatome eine „fliefsende“ sei, so würden sich abwechselnd zwei, oder mehrere, oder alle der obigen Systeme bilden müssen, und es müfste die Oscillation der Ringatome begleitet sein von einem Platzwechsel eines Wasserstoffatomes, indem bald dem einen, bald dem anderen Ringgliede die fünfte Valenz zuwächst, die an der Bildung der zwei Doppelbindungen nicht betheiligt ist. Es können dementsprechend folgende drei Möglichkeiten eintreten. *1. Möglichkeit.* Die Kohlenstoffatome 3 und 5 treten mit ihren beiden Nachbaratomen abwechselnd in einfache und doppelte Bindung entsprechend den Systemen III und IV, so dafs das vierte Wasserstoffatom, zwischen den beiden Stickstoffatomen oscillirend, abwechselnd in die Anziehungssphäre des einen und des anderen einschwingt. Die Formeln VIII und IX würden in diesem Falle die Grenzphasen der Atombewegung im Pyrazolmolekül darstellen und der mittlere Zustand liefse sich durch die Formel X am besten schematisch wiedergeben.

```
          H                        H
          |                        |                        H
         N–N                      N–N                      N–N
VIII.   /1 2\\            IX.    //1 2\             X.    /     \
      CH5   3CH                CH5   3CH               CH       CH.
        \\4 /                    \4 //                   \     /
          CH                       CH                      CH
```

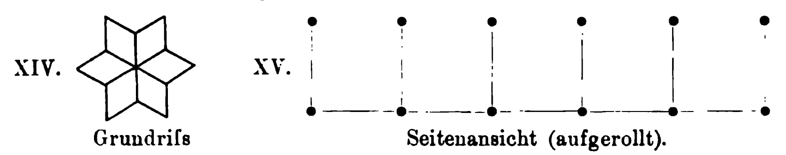
2. Möglichkeit. Als Schwingungsphasen treten die beiden Iminformen neben der Methylenform auf. *3. Möglichkeit.* Die fliefsenden Doppelbindungen gruppiren sich der Reihe nach in den oben angeführten fünf möglichen Arten, während das vierte Wasserstoffatom gleichzeitig von einem Ringgliede zum nächsten wandert, also den Pyrazolkern vollständig umkreist. Um diesen Bewegungszustand in einer Formel anzudeuten, könnte man das Schema XI wählen. Verfasser hält vorläufig die erste Oscillationshypothese für die wahrscheinlichste, weil sie am besten mit der Theorie des Benzols im Einklang steht. Entsprechend der überraschenden Aehnlichkeit des Pyrazols mit dem Benzol werden auch die Valenzverhältnisse der Methingruppen des Pyrazols vollkommen die gleichen sein, wie diejenigen der drei Methine in einer Benzolhälfte und stehen daher die Constitutionsfragen beider Ringmoleküle im innigsten Zusammenhange. Verfasser zieht deshalb die Constitutionsfrage des Benzols in den Kreis dieser Betrachtungen und kommt zum Schlufs, dafs von den verschiedenen Benzolformeln, die jetzt noch discutirt werden, nur

die Oscillationsformel Kekulé's mit den Thatsachen in Einklang zu bringen ist. Nach den Prismenformeln XII und XIII der Phtalsäure und Terephtalsäure im Modell müfste die letztere ein Anhydrid bilden, die erstere aber nicht, was mit den Thatsachen im Widerspruch steht. Die Prismenformel kann deshalb nicht richtig sein.

XI. CH<(N-N, H, CH)>CH   XII. HOOC ... COOH   XIII. COOH ... COOH

Phtalsäure   Terephtalsäure.

Bedenken ähnlicher Art, wie gegen die Prismenformel, lassen sich auch gegen die Formeln mit „centrischen" oder „centralen" Bindungen geltend machen. Nach der von v. Baeyer graphisch dargestellten Configuration des Benzolmoleküls (XIV und XV) werden die Wasserstoffatome alle auf der einen Seite der Ringebene angenommen, weshalb diese nur eine von acht theoretisch möglichen isomeren Formen darstellt, und es mufs auffällig erscheinen, dafs von diesen hypothetischen acht isomeren Benzolen nur eines existenzfähig sein sollte.



Grundrifs   Seitenansicht (aufgerollt).

Die Form XV v. Baeyer's macht auch die Unterschiede im Verhalten der Phtalsäure und Terephtalsäure nicht verständlich, da die wasserstofftragenden sechs Valenzen in einem derartigen Benzol alle *parallel* gerichtet sind. Die Kekulé'sche Benzolformel steht dagegen in ihren theoretischen Consequenzen, die sich aus den allgemein geltenden Anschauungen ableiten, in vollkommener Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen. Die Neigung der aromatischen o-Verbindungen zur Ringschliefsung ist unter Voraussetzung der Formel Kekulé's eine Forderung der Theorie. Diese Theorie fordert die Existenz der Periderivate des Naphtalins und stellen Acenaphten, Naphtostyril u. s. w. derartige neungliedrige Meta-Ringe des Benzols dar. Den Grund dafür, dafs die Kekulé'sche Hypothese nicht allgemeine Anerkennung gefunden hat, sieht Verfasser darin, dafs Kekulé dieselbe durch eine weitere Hypothese über die Form der intramolekularen Atombewegung und über die Bedeutung der Werthigkeit zu stützen suchte, die heute

mit den Ansichten der meisten Chemiker wohl nicht mehr harmonirt. Klarere Vorstellungen über die intramolekulare Atombewegung im Benzol und Pyrazol lassen sich aus den Ansichten des Verfassers über die Ursache der Werthigkeit ableiten. Verfasser beschränkt sich dabei zunächst auf die Betrachtung des Kohlenstoffatoms. Verfasser denkt sich die Valenzen bedingt durch die Gliederung der Atome in besondere räumlich gesonderte Massen, die er *„Valenzkörper“* nennt. Jeder „Valenzkörper“ soll die Fähigkeit besitzen, andere Valenzkörper anzuziehen und durch diese Anziehung festzuhalten. Soviele Valenzkörper ein Atom besitzt, so viele Valenzeinheiten kommen ihm zu. Die einfache Bindung zweier Atome besteht in der Berührung (möglichste Annäherung) zweier Valenzkörper, die doppelte Bindung in der Berührung von zwei Paaren, die dreifache Bindung in der Berührung von drei Paaren von Valenzkörpern. In zwei Sätzen zusammengefafst lautet also die Hypothese: 1. Die Werthigkeit ist bestimmt durch die relative Anzahl der in einem Atom vorhandenen Valenzkörper. 2. Die Bindungen kommen zu Stande durch Berührung von Valenzkörpern. Aus praktischen Gründen stellt Verfasser an Zeichnungen und Modellen die Valenzkörper als Kugeln dar, derart, als ob sie die einzigen Bestandtheile der Atome wären. Im Kohlenstoffatom müssen die Valenzkörper gleichwerthig und gleichmäfsig im Raume gruppirt sein. Das Kohlenstoffatom ist demnach im Modell durch einen Kugelhaufen von vier gleichen, in den Ecken eines Tetraëders gelegenen Kugeln darzustellen. Eine vierfache Bindung zweier Atome ist nach dieser Anschauung ausgeschlossen. Die Formel für Blausäure C≣N—H z. B. erscheint mit dieser Valenzhypothese ebenso unvereinbar, wie die Existenz eines Moleküls C≣C, wodurch die physikalischen Eigenschaften des Kohlenstoffs ihre Erklärung finden. Zum Unterschied von den bisherigen Ansichten setzt die Hypothese des Verfassers an die Stelle von „gerichteten Kräften“ „gerichtete Massen“, die Valenzkörper. Unter der Annahme, dafs die Entfernung der mit einander in Bindung getretenen Valenzkörper sich nicht oder nur unerheblich verändere, kann: 1. Die Bewegung zweier *einfach gebundener* Atome im einfachsten Falle in der Rotation um die Axen bestehen, welche die Schwerpunkte mit dem Berührungspunkte verbinden. Bei dieser Rotation werden sich Schwankungen der Rotationsaxen im Sinne der Kreiselschwankungen zeigen. Die Bahn der Atomschwerpunkte wird kreisförmig, elliptisch, oder eine verschlungene Figur sein können. Ihre Form wird vor Allem

durch die Natur (Masse) der Substituenten und die dadurch veranlafste Verschiebung des Schwerpunktes bestimmt sein. — 2. Bei doppelt gebundenen Atomen ist eine Rotation um die Verbindungslinie der Schwerpunkte in entgegengesetztem Sinne ausgeschlossen. Es sind also lediglich dem Flügelschlag vergleichbare Schwankungen um die Axe, welche die Berührungspunkte der Valenzkörper verbindet, denkbar. — 3. Dreifach gebundene Atome müssen als starres System gedacht werden. Die Atombewegungen in längeren Ketten werden sich im Allgemeinen in complicirterer Weise aus obigen Einzelbewegungen zusammensetzen müssen. Der Verlust der Activität optisch activer Moleküle beim Erhitzen und andere Erscheinungen der intramolekularen Umlagerung werden durch Lockern und schliefsliches Lösen des Zusammenhangs gebundener Valenzkörper bei Temperatursteigerung erklärt. Verfasser entwickelt diese Verhältnisse an Kugelschematen, desgleichen den Uebergang des Systems C=C–C in das System C–C=C. Eine Drehung der Atome im Betrage von 30° und im Sinne von Frictionsrädern führt zu einer Zwischenlage, über 30° hinaus zum Uebergang in das andere System. Diesen Bewegungszustand, der dadurch charakterisirt ist, dafs in dem System Doppelbindungen ihre Lage vertauschen, bezeichnet Verfasser als den Zustand der „fliefsenden Doppelbindungen“ und stellt die Atombewegung im Benzol und Pyrazol graphisch dar. Die Bewegung der Kohlenstoffatome im Benzol erscheint als eine Wellenbewegung, welche den Benzolring durchzieht. Diese Wellenbewegung ist im Dihydrobenzol nicht mehr möglich, indem die verbleibenden zwei Doppelbindungen aus *„fliefsenden“* zu *„paarweise bestimmten“* werden. Dasselbe gilt für Naphtalin und Chinolin. Es stehen somit die Ergebnisse der Arbeiten v. Baeyer's und Bamberger's mit Kekulé's Oscillationsformel im Einklang. Man hat nur die Eigenschaften des Benzols dem besonderen Zustande *„kinetischer Energie“* im Benzol anstatt der *„potentiellen Energie“* zuzuschreiben. Im Anschlufs an die Vorstellungen der Atombewegung im Benzol stellt Verfasser jene im Pyrazol graphisch dar, und zwar in den Phasen:

CH-NH-N=CH-CH und CH=N-NH-CH=CH.
5 1 2 3 4

Während hierbei die Kohlenstoffatome in der Zeiteinheit eine Oscillation im Betrage von 60° genau wie im Benzol ausführen, oscilliren die Stickstoffatome beide im gleichen Sinne und nur im Betrage von 30°. Die Identität des 3-Methylpyrazols mit

dem 5-Methylpyrazol und ebenso die Identität der 1,2-Disubstitutionsproducte des Benzols mit den entsprechenden 1,6-Derivaten gehören zu den Erscheinungen der Tautomerie (Laar). Verfasser erkennt die Laar'sche Hypothese mit der Einschränkung an, dafs die Tautomerie erst über einer bestimmten Temperaturgrenze in die Erscheinung tritt, wenn also die kinetische Energie des Moleküls bis zu einem gewissen Grade gesteigert ist. *Unter* dieser Grenze werden die desmotropen Formen dauernd existiren können, und dann mufs die Isomerie zur Wahrnehmung kommen. Viele desmotrope Formen können nach Verfasser schon bei *gewöhnlicher Temperatur* nicht mehr dauernd existiren, sondern müssen unter fortwährender Umbildung als Bewegungsphasen erscheinen. Verbindungen vom Typus des Acetessigesters, welche nach zwei Formen zu reagiren vermögen, sind so lange als „tautomere“ im Sinne Laar's anzusprechen, bis es gelingt, die beiden desmotropen Formen wirklich darzustellen. Verfasser ist also im Gegensatz zu Nef der Ansicht, dafs die Begriffe „Desmotropie“, „labile Form“ und „Tautomerie“ ihre Geltung behalten werden, und dafs die Molekularzustände, welche durch diese Namen bezeichnet werden, nach einander bei wachsender kinetischer Energie der Atombewegung in die Erscheinung treten. *Min.*

L. Knorr in Jena. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolderivaten aus β-Diketonen oder β-Ketoaldehyden der Fettreihe mit Hydrazin. D. R.-P. Nr. 74619 vom 7. September 1893 [1]. — β-Diketone und β-Ketoaldehyde condensiren sich mit Hydrazinhydrat oder Hydrazinsalzen zu Pyrazolderivaten. Werden hierbei z. B. Acetonoxalsäure oder Formylaceton verwendet, so erhält man die *5-Methylpyrazol-3-carbonsäure*,

```
          NH-N
         /1  2\\
CH3.C5        3C.COOH
         \\4  /
          CH
```

(Zersetzungspunkt 236°, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether), bezw. *5-Methylpyrazol*,

```
          NH-N
         /    \\
CH3.C          CH
         \\    /
          CH
```

(Siedep. 202°). Die Methylpyrazolcarbonsäure liefert bei der Destillation Methylpyrazol und bei der Oxydation mit Kalium-

[1] Patentbl. 15, 378.

permanganat *Pyrazoldicarbonsäure* (schmilzt unter Zersetzung bei 289 bis 290° und krystallisirt aus heifsem Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser), welche durch langsame Destillation glatt in 2 Mol. Kohlensäure und Pyrazol zerfällt. Das Methylpyrazol läfst sich durch Oxydation in *Pyrazolmonocarbonsäure* (krystallisirt aus Wasser in Prismen vom Zersetzungspunkte 213°) überführen, welche bei der Destillation ebenfalls leicht in Kohlensäure und Pyrazol zerfällt. *Min.*

L. Knorr und J. Macdonald. Ueber das 3-Methylpyrazol[1]). — 1. *Darstellung aus Oxymethylenaceton.* Zu einer Lösung von Natriumformylaceton fügt man unter Kühlung Hydrazinsulfatpulver und concentrirte Natronlauge. Das Methylpyrazol siedet bei 204°. Als Nebenproduct entsteht etwas Dimethylmethylenhydrazin vom Siedep. 124 bis 125°. 2. *Darstellung aus Acetonoxalester.* Man verseift Natriumacetonoxalester mit Kaliumhydrat und fügt unter Kühlung gepulvertes Hydrazinsulfat hinzu. Beim Umrühren scheidet sich die *Methylpyrazolcarbonsäure*, $C_5H_6O_2N_2$, aus, welche aus heifsem Wasser in derben Prismen vom Schmelzp. 236° unter Zersetzung krystallisirt und in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig schwer löslich ist. Bei der Destillation zerfällt die Säure in CO_2 und Methylpyrazol vom Siedep. 204°. Der Aethylester der 3,5-Methylpyrazolcarbonsäure kann direct durch Condensation von Acetonoxalester mit Hydrazin gewonnen werden und bildet Krystalle vom Schmelzp. 82 bis 83°. — 3. *Darstellung aus 1-Phenyl-3-Methylpyrazol.* 1-Phenyl-3-methylpyrazol wird mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt. Bessere Ausbeuten an Methylpyrazol erhält man, wenn man das 1-Phenyl-3-methylpyrazol durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Nitrophenylmethylpyrazol, dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidophenylmethylpyrazol verwandelt und letzteres in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. *1-Nitrophenyl-3-methylpyrazol* krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 166°. Das *1-Amidophenyl-3-methylpyrazol* krystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 99° und ist leicht löslich in Alkohol und Aether. — 4. *Darstellung aus 1-Phenyl-5-Methylpyrazol.* Nach denselben Methoden, die für die Gewinnung des 3-Methylpyrazols aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazol beschrieben wurden. Als Zwischenproducte wurden folgende Körper erhalten. *1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_9O_4N_3$, krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 122

[1]) Ann. Chem. 279, 217—232.

bis 124°. Durch Erhitzen auf 165 bis 170° entsteht das *1-Nitrophenyl-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_9O_2N_3$, welches aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 161° krystallisirt. Durch Reduction liefert es das *1-Amidophenyl-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_{11}N_3$, flache Prismen aus Wasser vom Schmelzp. 201 bis 202°. *3-Methylpyrazol* ist ein wasserhelles Oel, das sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischt und einen süfslichen Geruch besitzt. Die physiologische Wirkung ist die gleiche wie die des Pyrazols; es wirkt localanästhesirend und zugleich reizend. Das Platinsalz, $(C_4H_6N_2HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist leicht löslich, das Salz $(C_4H_6N_2)_2PtCl_4$ bildet schwer lösliche gelbe Nadeln. Das Silbersalz ist ein voluminöser Niederschlag; das Silberdoppelsalz, $(C_4H_6N_2)_2AgNO_3$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 121°. Das Quecksilberdoppelsalz, $(C_4H_6N_2)_2 . 3HgCl_2$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 165 bis 168°. Das *Monobrommethylpyrazol*, $C_4H_5N_2Br$, schmilzt bei 67°, das Bromhydrat, $C_4H_5N_2Br . HBr$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 135°. Das *4-Nitro-3-methylpyrazol*, $C_4H_5O_2N_3$, krystallisirt aus Wasser in Prismen. Schmelzp. 134°. Siedep. 325°. *Salze*, $C_4H_4O_2N_3M'$. Das Natriumsalz krystallisirt in regulären, das Kaliumsalz bildet farblose Nadeln. — *Methylpyrazolsulfosäure*, $C_4H_5N_2 . SO_3H$, bildet sich durch Erhitzen des Methylpyrazols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Sie schmilzt bei ca. 257 bis 258°. Das Baryumsalz, $(C_4H_5N_2SO_3)_2Ba$, krystallisirt in Blättchen. Aus 3-Methylpyrazol und Jodmethyl in der Wärme entsteht ein *Dimethylpyrazoljodmethylat*, $N_2C_3H_2(CH_3)_2 . CH_3J$ (Nadeln aus Chloroform), welches bei 252° unter Zersetzung schmilzt. Das Platinsalz des entsprechenden Chlormethylats, $[N_2C_3H_2(CH_3)_2 . CH_3Cl]_2PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Prismen vom Schmelzp. 225°. Durch Oxydation des 3-Methylpyrazols mit Kaliumpermanganat entsteht *Pyrazol-3-carbonsäure*, $C_4H_4O_2N_2$, welche aus Wasser in sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt und bei 210 bis 214° in CO_2 und Pyrazol zerfällt. Identisch mit der von Buchner und Papendieck aus Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure erhaltenen Säure. *Min.*

R. v. Rothenburg. Ueber (5)-Methylpyrazol [1]. — Durch Einwirkung von Acetessigaldehyd auf Hydrazinhydrat entsteht das bereits von G. Marchetti erhaltene (5)-*Methylpyrazol*,

N=====CH
HN . C(CH₃) : CH,

[1]) Ber. 27, 955—956.

vom Siedep. ca. 200°. Chlorhydrat und Sulfat sind sehr leicht löslich, Chloroplatinat, $(C_4H_6N_2 . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 144°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Methylpyrazol *Pyrazol-(5)-Carbonsäure*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=}CH \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN . C(CO_2H) : CH, \end{array}$$

körnig-krystallinische Masse vom Schmelzp. 215 bis 216°. Beim starken Erhitzen geht die Säure resp. ihr Silbersalz quantitativ in Pyrazol über. — Aus Hydrazinhydrat und Crotonaldehyd entsteht in heftiger Reaction *(5)-Methylpyrazolin*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=}CH \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN . CH(CH_3) . CH_2, \end{array}$$

ein eigenthümlich riechendes, bei etwa 180° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. Dasselbe giebt durch Oxydation ein ebenfalls öliges Methylpyrazol. *Min.*

R. v. Rothenburg. (3,5)-Dimethylpyrazol[1]. — *(3,5)-Dimethylpyrazol*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=}C . CH_3 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN . C(CH_3) : CH, \end{array}$$

entsteht aus Acetylaceton und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Schmelzp. 105 bis 108°. Siedep. etwa 220°. Das Chloroplatinat, $2[C_5H_8N_2 . HCl]PtCl_4 . 2H_2O$, zersetzt sich bei etwa 180°. Durch Oxydation des Dimethylpyrazols mit Kaliumpermanganat und Alkali entsteht *(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=}C . COOH \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN . C(CH_3) : CH. \end{array}$$

Diese ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, zersetzt sich bei 236 bis 238° und geht, höher erhitzt, in Methylpyrazol über. Das Calciumsalz krystallisirt wasserhaltig in langen Prismen, das Silbersalz ist wasserfrei. Unter Einwirkung der doppelten Menge Kaliumpermanganat geht das Dimethylpyrazol in *Pyrazol-(3,5)-dicarbonsäure*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=\!=}C . CO_2H \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN . C(CO_2H) : CH \end{array} + H_2O,$$

über, welche in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich jenseits 280° zersetzt. Die Schmelzpunkt-Angabe Marchetti's (180°) ist auf einen Irrthum zurückzuführen. Mittelst

[1]) Ber. 27, 1097—1098.

Methylalkohol und Salzsäure geht die Säure in *Pyrazol-(3,5)-dicarbonmethylester*, $C_7H_8O_4N_2$, vom Schmelzp. 150 bis 151° über, identisch mit dem von Buchner und Papendieck aus Diazoessigester und Dibrompropionsäureester erhaltenen Körper. *Min.*

George D. Rosengarten. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Acetylaceton, Acetylacetessigester und Aethylidenacetessigester[1]. — *3,5-Dimethylpyrazol*, $C_5H_8N_2$, entsteht aus Acetylaceton und Hydrazinhydrat in wässeriger Lösung; man kann auch Hydrazinsulfat bei Gegenwart von Natronlauge verwenden. Krystalle. Schmelzp. 107°. Siedep. 220°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Ammoniakalische Silber- und Kupferlösung erzeugen Fällungen. Das Silberdoppelsalz, $(C_5H_8N_2)_2AgNO_3$, krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 152°. Durch Erhitzen des 3,5-Dimethylpyrazols mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110° entsteht das *Jodmethylat des 1,3,5-Trimethylpyrazols*, $C_7H_{13}N_2J$, welches mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirt und in Wasser und Alkohol leicht, in heifsem Benzol schwer löslich, in Aether unlöslich ist. Das Platindoppelsalz des Chlormethylates, $(C_7H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 222°. — *3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäureester*, $C_8H_{12}O_2N_2 + 2H_2O$, wird aus Diacetylessigester oder aus Aethylidenacetessigester durch Einwirkung von Hydrazinhydrat dargestellt, schmilzt wasserhaltig bei 60°, wasserfrei bei 96° und ist in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Säuren leicht löslich. *3,5-Dimethylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_6H_8O_2N_2$, aus dem Ester durch Verseifen gewonnen, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 290° unter Zersetzung und zersetzt sich bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und Dimethylpyrazol. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert die Säure die *3,4,5-Pyrazoltricarbonsäure*, $C_6H_4O_6N_2 + 2H_2O$, vom Schmelzp. ca. 230°. — Werden die Ausgangsmaterialien ohne weitere Reinigung zur Condensation verwendet, so erhält man Nebenproducte; mit Acetylacetessigester erhält man neben dem Dimethylpyrazolcarbonsäureester das 3-Methylpyrazolon von Curtius (Schmelzp. 215°) und eine Verbindung $C_8H_8O_2N_2$ vom Schmelzp. 243°, welche auch durch Einwirkung von Acetessigester im Ueberschufs auf Hydrazinhydrat entsteht. Sie ist löslich in Alkohol, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Wasser. Aus Hydrazinhydrat und Aethylidenacetessig-

---

[1]) Ann. Chem. 279, 237—243.

ester entsteht als Nebenproduct eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_2N_4$ vom Schmelzp. 255°, welche aus Sprit in Prismen krystallisirt und als *4-Aethyliden-bis-3-Methylpyrazolon*,

```
        N.NH.CO          CO.NH.N
        ..   .            .   ..
CH3.C———CH.CH(CH3).CH ———C.CH3,
```

angesehen werden mufs und ihre Entstehung der Anwesenheit von Aethyliden-bis-acetessigester in dem Aethylidenacetessigester verdankt. *Min.*

Benno Oettinger. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Methylacetylaceton[1]). — *3, 4, 5-Trimethylpyrazol*, $C_6H_{10}N_2$, entsteht aus Hydrazinhydrat und Methylacetylaceton. Sechsseitige Blättchen aus Wasser vom Schmelzp. 137 bis 138°. Siedep. 232 bis 233°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren. Das Hydrochlorat bildet Nädelchen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 265°. Das Quecksilberdoppelsalz, $C_6H_{10}N_2 . 2HgCl_2$, schmilzt bei 193 bis 196°, das Pikrat (Nadeln) bei 237 bis 239°, die Silbernitratverbindung $(C_6H_{10}N_2)_2AgNO_3$, Nadeln aus Alkohol, bei 221°. Das Silbersalz, $C_6H_9N_2Ag$, ist in Ammoniak, Wasser und Alkohol fast unlöslich. Durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl entsteht das 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol von Knorr (Siedep. 190 bis 193°). Mit überschüssigem Jodmethyl entsteht das *Jodmethylat des 1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazols*, $C_7H_{12}N_2 . CH_3J$, Nadeln aus Chloroform vom Schmelzp. ca. 192°. Das Platindoppelsalz des Chlormethylates, $(C_8H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 215 bis 216°. *Min.*

L. Knorr und B. Oettinger. Notiz über die Condensation von Hydrazin mit Dimethylacetylaceton[2]). — *3,4,4,5-Tetramethylpyrazol*, $C_7H_{12}N_2$, entsteht aus Dimethylacetylaceton und Hydrazinhydrat. Krystalle vom Schmelzp. 50 bis 55°. Siedep. 237°. Der Körper reagirt neutral, reducirt Fehling'sche Lösung nicht und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht gespalten. *Min.*

B. Sjollema. Ueber die Condensation von Hydrazin mit Benzoylaceton und Benzoylacetessigester[3]). — *3, 5-Methylphenylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, entsteht aus Benzoylaceton und Hydrazinhydrat. Nadeln vom Schmelzp. 128°. Siedep. 316 bis 317°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Des Hydrochlorat ist ein feines Krystallpulver vom

---

[1]) Ann. Chem. 279, 244—246. — [2]) Daselbst, S. 247—248. — [3]) Daselbst, S. 248—256.

Schmelzp. 205°. Das Chloroplatinat und das Pikrat bilden hellgelbe Nadeln. Das *Acetylphenylmethylpyrazol*, $C_{10}H_9N_2COCH_3$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 43°. *Phenylmethylpyrazoldibromid*, $C_{10}H_{10}N_2Br_2$, Nadeln aus Eisessig, schmilzt bei 205° und liefert beim Kochen mit Wasser unter HBr-Abspaltung das *3,5-Phenylmethyl-4-Brompyrazol*, $C_{10}H_9N_2Br$, vom Schmelzp. 93°. Aus 3,5-Phenylmethylpyrazol und Jodmethyl erhält man das *Jodmethylat eines Phenyldimethylpyrazols*, $C_{12}H_{15}N_2J$, vom Schmelzp. 190°. Das entsprechende Chlormethylat bildet Nadeln vom Schmelzp. 50°, das Chloroplatinat desselben, hellgelbe Nadeln aus Wasser, schmilzt bei 216°. Durch Oxydation des 3-5-Phenylmethylpyrazols mit Kaliumpermanganat entsteht eine Phenylpyrazolcarbonsäure, welche bei ca. 230 bis 240° schmilzt und dabei in ein Phenylpyrazol vom Schmelzp. 78° übergeht. *3,5-Phenylmethylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, wird durch Condensation von Benzoylacetessigester mit Hydrazinhydrat und Verseifung des entstandenen Esters erhalten. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 260 bis 265° unter Zersetzung. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenylmethylpyrazol vom Schmelzp. 128°. Das Silbersalz und das Baryumsalz sind amorph. *Phenylpyrazoldicarbonsäure*, $C_{11}H_6O_4N_2$, entsteht bei der Oxydation der (5, 3)-Phenylmethyl-(4)-carbonsäure mit Kaliumpermanganat. Schmelzp. 235° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in Aether, giebt bei der Resorcinschmelze eine Fluoresceïnreaction. Das saure Kaliumsalz, $C_{11}H_7O_4N_2K$, bildet Nadeln. Die Säure ist identisch mit derjenigen, welche Buchner und Fritsch durch Einwirkung von Diazoessigester auf Propiolsäureester gewonnen haben, da beide Säuren bei der Destillation dasselbe Phenylpyrazol vom Schmelzp. 78° liefern. Dieses *Phenylpyrazol* siedet bei ca. 290°, hat einen süfslichen Geruch und ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Pikrat schmilzt bei 168°. Die als 5-Phenylpyrazol angesprochene Verbindung vom Schmelzp. 228° ist 4-Phenylpyrazol. In einer Nachschrift bemerkt Knorr, dafs das Modell Sachse's nicht mit der Structurformel Kekulé's correspondirt. Es sind in diesem Modell die durch Tetraëder dargestellten Kohlenstoffatome des Benzols alle durch „Kantenverbindung", also durch doppelte Bindungen, mit einander verbunden. Das Modell Sachse's entspricht demnach der Structurformel $CH \lessgtr \genfrac{}{}{0pt}{}{CH=CH}{CH=CH} \gtrless CH$, in welcher der Kohlenstoff gewissermafsen fünfwerthig angenommen wird, was der Erfahrung widerspricht. *Min.*

Eduard Buchner. Ueber am Kohlenstoff phenylirte Pyrazole[1]). — Die Dicarbonsäure des am Kohlenstoff phenylirten Pyrazols vom Schmelzp. 78° giebt nach Knorr und Sjollema[2]) mit Resorcin die Fluoresceïnreaction, während Verfasser keine Fluorescenz beobachtete. Dieser Widerspruch ist leicht zu lösen. Verfasser arbeitete bei 150°, Knorr bei höherer Temperatur. Verfasser vermuthet, dafs die Carboxylgruppen bei relativ niedriger Temperatur eine Wanderung in die o-Stellung vollziehen. In der That liefern Chinolinsäure, α-β-γ-Pyridintricarbonsäure und 1,2,3-Pyrazoltricarbonsäure schon bei 150° stark fluorescirende Schmelzen, Lutidinsäure, Dinicotinsäure, Pyrazin-2-5-dicarbonsäure und 3, 5-Pyrazoldicarbonsäure dagegen, eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, nicht fluorescirende, bei 250° jedoch ebenfalls äufserst stark fluorescirende Producte. Knorr's positives Resultat bei der Resorcinschmelze der *Phenylpyrazoldicarbonsäure* vom Schmelzp. 235° ist also ohne Bedeutung für die Stellung der Substituenten. Durch von Knorr ausgeführte Synthesen ist aber erwiesen, dafs das Phenylpyrazol vom Schmelzp. 78° nicht 4-Phenylpyrazol, sondern nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein kann. Knorr möchte das Phenylpyrazol vom Schmelzp. 228° als 4-Phenylpyrazol ansprechen; dem steht jedoch nach Verfasser das positive Ergebnifs der Resorcinschmelze ihrer Dicarbonsäure bei 150° und die Synthese mittelst Hydrazinhydrat entgegen; auch diese Base kann nur 3- oder 5-Phenylpyrazol sein. Eine definitive Entscheidung zwischen 3- und 5-Phenylpyrazol ist vorläufig nicht möglich. Die Ueberführung der Phenylgruppe der Base vom Schmelzp. 228° in Carboxyl hat die Pyrazolmonocarbonsäure vom Zersetzungspunkt 275° geliefert. *Min.*

L. Balbiano und G. Marchetti. Einige Versuche über Pyrazolverbindungen[3]). — Balbiano hat früher gezeigt[4]), dafs die Acichloride mit dem 1-Phenylpyrazol unter Abscheidung von Salzsäure reagiren können, indem dabei durch Substitution eines Methinwasserstoffs Ketokörper entstehen. Die Stellung des eingeführten Acylrestes wurde später von Severini[5]) bestimmt. Verfasser haben nun untersucht, ob auch diejenigen Pyrazole, welche den Imidwasserstoff unsubstituirt enthalten, dieselbe Reaction zeigen. Bei der Behandlung des 3-5-Dimethylpyrazols nach der Schotten-Baumann'schen Methode erhält man ein Oel,

[1]) Ber. 27, 3247—3250. — [2]) Ann. Chem. 279, 253; vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 8—14. — [4]) Daselbst 19, 134; JB. f. 1889, S. 825. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [4] 7, II, 377; JB. f. 1891, S. 1073 ff.

welches wahrscheinlich das 3-5-Dimethylbenzoylpyrazol darstellt, weil es, ähnlich wie das Benzoylderivat des Pyrazols von Buchner und Fritsch[1]), schon durch schwach alkalisch reagirendes Wasser binnen kurzer Zeit verseift wird. Durch Erhitzen des genannten Dimethylpyrazols mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 250 bis 260° während fünf bis sechs Stunden erhält man eine braune Masse, die, mit Sodalösung behandelt und mit Aether extrahirt, das *3,5-Dimethyl-4-N-dibenzoylpyrazol*, $C_{19}H_{16}O_2N_2$, liefert. Die aus Alkohol erhaltenen kleinen Prismen schmelzen bei 124 bis 125,5°. Aus dieser Verbindung entsteht durch Abspaltung der an Stickstoff gebundenen Benzoylgruppe mittelst Natriumäthylat das *3,5-Dimethyl-4-benzoylpyrazol*, $C_{12}H_{12}ON_2 + 2H_2O$, welches aus wässerigem Alkohol in langen, glänzenden, bei 59 bis 60° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Constitution der Verbindung wird durch die folgenden Beobachtungen klargelegt: 1. Durch Kochen mit wässerig-alkoholischer Kalilauge wird die Benzoylgruppe nicht abgespalten. 2. Die Verbindung liefert ein Silbersalz. 3. Trotz der Anwesenheit einer CO-Gruppe reagirt die Verbindung weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin, was nichts Sonderbares darstellt, da bekanntlich andere Verbindungen, welche zwei in der Orthostellung zu der CO-Gruppe substituirte Kohlenstoffatome besitzen, dieselbe Indifferenz gegen die oben genannten Reagentien zeigen. Dieselbe Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin haben die Verfasser auch bei dem *1-Phenyl-3-5-diphenyl-4-benzoylpyrazol*, $C_{28}H_{20}ON_2$, gefunden. Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen von Triphenylpyrazol und Benzoylchlorid auf 250 bis 260° während zehn Stunden und krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 173°. Die Benzoylgruppe wird durch Erhitzen mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge nicht abgespalten. Dafs sie ferner in der 4-Stellung enthalten ist, geht daraus hervor, dafs die in dieser Stellung substituirten Pyrazole weder acetylirt noch benzoylirt werden können. Severini (l. c.) konnte nämlich in das 1-Phenyl-4-brompyrazol die Acetylgruppe nicht einführen, obschon zwei Methinwasserstoffatome frei sind. Verfasser fanden, dafs auch das 1-Phenyl-4-Methyl-5-Aethylpyrazol beim Erhitzen mit Benzoylchlorid unverändert bleibt. Zum Schlufs versuchten die Verfasser in ähnlicher Weise, wie man das Pyrrol in Pyridin überführt, vom Pyrazol zu einem Derivat des Kerns $C<{C-C \atop C-N}>N$ zu gelangen. Die

[1]) Ann. Chem. 273, 214; JB. f. 1893, S. 1683 ff.

Versuche blieben aber erfolglos, wie auch die Reductionsversuche, welche angestellt worden sind, um den Pyrazolring zu sprengen.

Mio.

R. von Rothenburg. Hydrazinhydrat auf Cyanessigester und Malonitril [1]). — *Cyanacetylhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.NH_2, entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat (1 Mol.) auf Cyanessigester in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Krystallprismen vom Schmelzp. 114,5 bis 115° und ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und in Säuren. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Hydrazin, Malonsäure und Ammoniak. Liefert mit Benzaldehyd *Cyanacetylbenzalhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 174,5° krystallisirt. *Cyanacetylisopropylenhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.N:C$(CH_3)_2$, farblose Nadeln aus Aceton, schmilzt bei 152°, *Cyanacetyl-o-oxybenzalhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH, gelbliche Nädelchen aus Alkohol, bei 169°, *Cyanacetylhydrazonbrenztraubensäureäthylester*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).$CO_2C_2H_5$, körnige Krystalle aus Alkohol, bei 144°, *Cyanacetylhydrazonacetessigsäureäthylester*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.$CO_2C_2H_5$, Nadeln aus Alkohol, bei 98°, *Cyanacetylacetylhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO .NH:NH.CO.CH_3, Krystallwarzen aus Alkohol, bei 172°, *Cyanacetylbenzolsulfonylhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.NH.SO_2.C_6H_5, aus dem Hydrazin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge, bildet Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 176°. Das Acetessigesterderivat geht schon bei Wasserbadhitze über in *symmetrisches Dicyanacetylhydrazin*, N ⋮ C.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.C ⋮ N, welches auch mittelst Jod aus dem einfachen Hydrazin erhalten werden kann. Krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 162°. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Cyanessigester in alkalischer Lösung entsteht ein Körper vom Schmelzp. 156°, rothe Kryställchen aus Alkohol, wahrscheinlich *Formazylcyanid*, C_6H_5 .NH.N:C(CN).N:NC_6H_5. — *3, 5-Diamidopyrazol*,

N═══C.NH_2

HN.C(NH_2):CH,

entsteht aus Hydrazinhydrat und Hydracinacetat mit Malonitril unter geringer Erwärmung. Wurde nur als braunes Oel in unreinem Zustande erhalten. Liefert ein *Pikrat* röthliche Blättchen,

[1]) Ber. 27, 685—691.

eine *Dibenzalverbindung*, $C_{17}H_{14}N_4$, welche sich bei etwa 170° zersetzt, und mit Eisenchlorid einen violetten, schwer löslichen Farbstoff. — Bei dieser Gelegenheit wurde auch das *Hydrazinpikrat*, $N_2H_4 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, dargestellt, welches aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 184° krystallisirt. *Min.*

L. Knorr. Ueber die Condensation von Methylhydrazin mit β-Diketonen[1]). — *1, 3, 5-Trimethylpyrazol*, $C_6H_{10}N_2$, bildet sich durch Einwirkung von Methylhydrazin auf Acetylaceton in wässeriger Lösung. Lange Nadeln vom Schmelzp. 37°. Siedep. 170°. Das Pikrat, Prismen, schmilzt bei 131 bis 133°, das Chloraurat, $C_6H_{10}N_2 . HCl . AuCl_3 + H_2O$, Nadeln, bei 91 bis 94°, das Chlorplatinat, derbe Krystalle, bei 187 bis 191°, das Hydrochlorat krystallisirt aus Aether-Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 96°, das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzp. 164 bis 169°. *1, 3, 5-Trimethyl-4-nitropyrazol*, $C_6H_9O_2N_3$, aus dem Trimethylpyrazol durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzp. 56 bis 57°. Das 1, 3, 5-Trimethylpyrazol entsteht auch aus dem 3, 5-Dimethylpyrazol durch Erhitzen mit Jodmethyl. — *1, 3, 4, 5-Tetramethylpyrazol*, $C_7H_{12}N_2$, wird in analoger Weise durch Condensation von Methylhydrazin und Methylacetylaceton erhalten. Siedep. 190 bis 193°. Mischt sich mit Wasser und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln in jedem Verhältnifs. Das Jodmethylat, $C_8H_{15}N_2J$, schmilzt unscharf bei ca. 190°. Das Tetramethylpyrazol entsteht auch durch Erhitzen von 3, 4, 5-Trimethylpyrazol mit Jodmethyl. Ein isomeres *3, 4, 4, 5-Tetramethylpyrazol* (Siedep. 243°) entsteht durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Dimethylacetylaceton. Aus Methylhydrazin und Acetessigester entsteht das *1, 3-Dimethylpyrazolon*, das bei 106 bis 109° schmilzt und bei 205 bis 210° unter 210 mm siedet. *Min.*

C. Walker. Die Condensationsprodukte von aromatischen Hydraziden des Acetessigesters. Indol- und Pyrazolderivate[2]). — Wenn man, anstatt das Hydrazin zum Acetessigester zu fügen, den Ester zum Hydrazin giebt, so wird kein Pyrazolon gebildet. In ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure sind die Hydrazide sehr verschieden, es können Indole, Pyrazol- oder Pyrazolonderivate entstehen. I. *Indolderivate. p-Tolyl-α-methylindol-β-carbonsäure-äthylester*,

$$C_{13}H_{15}NO_2 = CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C(COOC_2H_5) \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C(CH_3).$$

[1]) Ann. Chem. 279, 232—236. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 430—442.

Diesen Körper erhält man, wenn man das p-Tolylhydrazid des Acetessigesters langsam in das fünffache Volumen concentrirter Schwefelsäure bei — 15° tropft und nach dem Verdünnen mit Eis das Indolderivat ausäthert. Dasselbe bildet reguläre Octaëder aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 163 bis 163,5° und wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150° in das von Raschen beschriebene Dimethylindol verwandelt. *o-Tolyl-α-methyl-indol-β-carbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{15}NO_2$. Prismen des monoklinen Systems. Schmelzp. 173°. Behandelt man das Phenylhydrazid vom Methylacetessigester mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht als Hauptproduct eine Pyrazolonsulfonsäure, nebenbei *α-Indolpropionsäureäther*,

$$C_{13}H_{15}NO_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}C.CH(CH_3).COOC_2H_5,$$

vom Schmelzp. 136°. Der α-Indolpropionsäureäther kann auch als Methylindolessigsäureäther betrachtet werden. Einen *α-Methyl-indol-β-carbonsäureäthyläther*, $C_{12}H_{13}NO_2$, erhält man, wenn das Phenylhydrazid vom Aethylacetessigäther mit starker Schwefelsäure bei — 12° behandelt wird. Das Indolderivat schmilzt bei 131°. — II. *Pyrazolderivate.* Läfst man auf das Phenylhydrazid des Acetessigesters in ätherischer Lösung bei — 15° Acetylchlorid einwirken, so entsteht *1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol*, $C_{12}H_{14}N_2O$. Dasselbe bildet gelbe Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 68 bis 68,5° und giebt beim Verseifen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge das *1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2O$. Orangegelbe Nadeln, die bei 196 bis 198° unter Zersetzung schmelzen. — III. *Pyrazolonderivate.* Die Hauptproducte bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methyl- und Benzylacetessigesterhydrazid sind Pyrazolonsulfonsäurederivate. *1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-pyrazolon-2-sulfonsäure*, $C_{11}H_{12}N_2SO_4$. Weifse Nadeln, die noch nicht bei 300° schmelzen. *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon-2-sulfonsäure*, $C_{17}H_{16}N_2SO_4$. Weifse Flocken, die bei 300° nicht schmelzen. Das *Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{16}N_2O$, vom Schmelzp. 136° bildet sich bei spontaner Zersetzung des Benzylacetessigesterhydrazids bei gewöhnlicher Temperatur. *1-o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon*, Prismen vom Schmelzp. 143 bis 144°. *Tr.*

L. Claisen. Beiträge zur Kenntnifs der Pyrazolreihe [1]). — Das von L. Knorr und E. Fischer entdeckte Verfahren, Pyrazole aus 1,3-Diketonen durch Einwirkung von Phenylhydrazin darzu-

---

[1]) Ann. Chem. 278, 261—273.

stellen, wurde durch die vom Verfasser aufgefundenen Methoden (Condensationen von Ketonen mit Säureäthern) ergänzt und erweitert. Hierdurch konnten die Diketone direct und mit guter Ausbeute aus den einfachen Ketonen gewonnen werden und ferner erwiesen sich die auf demselben Wege erhaltbaren Ketonoxaläther[1]) und Oxymethylenketone[2]) ebenfalls der Knorr-Fischer'schen Reaction zugänglich. Bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die 1, 3-Diketone ist der Verlauf der Reaction und die Constitution des sich bildenden Pyrazols von vornherein nur bei solchen Diketonen, $R.CO.CH_2.CO.R$, gegeben, bei welchen die beiden Radicale R identisch sind. Bei den unsymmetrischen, $R.CO.CH_2.CO.R^1$ (Benzoylaceton), bei allen Oxymethylenketonen und den Ketonoxaläthern mufs der Gang der Reaction erst aus der Constitution des entstandenen Pyrazols erschlossen werden. Aus Benzoylaceton erhält man (1, 5)-Diphenyl-(3)-methylpyrazol, aus Acetophenonoxaläther (1,5)-Diphenylpyrazol-(3)-carbonsäure; aus Oxymethylenacetophenon wird zugleich (1,3)-Diphenyl- und (1, 5)-Diphenylpyrazol gebildet. Diese Untersuchungen dürften wohl zeigen, dafs die Amidogruppe des Phenylhydrazins vorwiegend mit dem negativen der beiden Säureradicale in Reaction tritt. Einen weiteren Beitrag bilden die Untersuchungen über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf *Oxymethylenaceton*, $CH_3.CO.CH:CH.OH$, und auf *Acetonoxalsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CO.COOH$. Das aus Oxymethylenaceton resultirende Product ist identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol, $CH_3 \,\lfloor N(C_6H_5)\rfloor N$; es scheint also, dafs Isomerien, wie sie von Fischer und Tafel[3]) bei den Derivaten des Indazols und des Isindazols beobachtet wurden, in der Pyrazolreihe nicht stattfinden. Als Nebenproduct erhält man aus Oxymethylenaceton das krystallinische (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol, $\lfloor N(C_6H_5)\rfloor N^{CH_3}$, identisch mit der von Knorr aus (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon durch Destillation über Zinkstaub erhaltenen Verbindung. Das dritte Isomere, das (1)-Phenyl-(4)-methylpyrazol, $^{CH_3}\lfloor N(C_6H_5)\rfloor N$, wurde von Balbiano und Marchetti[4])

[1]) Ber. 20, 2185; 21, 1142; 24, 1890; JB. f. 1887, S. 1399 ff.; f. 1888, S. 1566; f. 1891, S. 1071 ff. — [2]) Ber. 21, 1138, 1147, 1700; 22, 3276; 24, 1890; JB. f. 1888, S. 1566, 1380 ff.; f. 1889, S. 1725; f. 1891, S. 1071 ff. — [3]) Ann. Chem. 227, 303; JB. f. 1885, S. 1093 ff. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, I, 485; JB. f. 1893, S. 1689.

aus dem Jodmethylat des (1)-Phenylpyrazols durch Umlagerung dargestellt.

Die drei isomeren Methylderivate des (1)-Phenylpyrazols.

	(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol	(1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol	(1)-Phenyl-(4)-Methylpyrazol
	Krystallinisch. Schmelzp. 37°; Siedep. 254 bis 255° (720 mm. Fad. b. 200° i. D.).	Farbloses Oel von chinolinartigem Geruch. Siedep. 254 bis 255° (720 mm. Fad. b. 200° i. D.). Spec. Gew. 1.085 b. 15°. Bei — 20° nicht erstarrend.	Hellgelbes Oel von arom. Geruch, bei — 15° nicht erstarrend; Siedep. 264 bis 266° (Fad. ganz i. D.).
Platindoppelsalze	Hellgelbe Nadeln, krystallwasserhaltig; Schmelzp. 153°, wasserfrei 173°.	+ $2H_2O$. Schmelzp. 149°, wasserfrei 171°.	+ $2H_2O$. Schmelzp. 159 bis 160°.
Jodmethylate	Würfelchen. Schmelzp. 144°.	Täfelchen. Schmelzp. 296°.	Nadeln, Schmelzp. 160°.
Jodäthylate	—	Nadeln. Schmelzp. 208°.	—
Giebt oxydirt	(1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure vom Schmelzp. 146°. Methyläther, Schmelzp. 77°.	(1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure. Schmelzp. 183°. Methyläther, Schmelzp. 67°.	(1)-Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure. Schmelzp. 219 bis 220°; beständiger als die beiden Isomeren.

Isomere Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren. Die *(5)-Methyl-(3)-carbonsäure* (I.) entsteht aus Acetonoxalsäure und Phenylhydrazin, schmilzt wasserhaltig bei 106°, wasserfrei bei 136°, giebt flüssige Aether und ein Amid vom Schmelzp. 146° und liefert bei der Oxydation (3, 5)-Dicarbonsäure vom Schmelzp. 266°. — Die *(3)-Methyl-(5)-carbonsäure* (II.) vom Schmelzp. 189 bis 190° entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure, liefert einen Methyläther vom Schmelzp. 65 bis 66°, ein Amid vom Schmelzp. 181° und zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazol. — Die *(5)-Methyl-(4)-*

carbonsäure (III.) vom Schmelzp. 166°, aus Oxymethylenacetessigäther und Phenylhydrazin, liefert ein Calciumsalz, Blättchen mit $2 H_2O$, einen Methyläther vom Schmelzp. 71° und einen Aethyläther vom Schmelzp. 56°; sie zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol. — Die *(4)-Methyl-(3)-carbonsäure* (IV.) vom Schmelzp. 134° und die *(3)-Methyl-(4)-carbonsäure* (V.) vom Schmelzp. 192° wurden von Balbiano und Severini[1]) durch Oxydation eines (1)-Phenyldimethylpyrazols gewonnen, welches sie aus Oxymethylenmethyläthylketon durch Behandlung mit Phenylhydrazin dargestellt hatten. Beide Säuren geben oxydirt dieselbe (3,4)-Dicarbonsäure vom Schmelzp. 200,5°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat kann die (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(3)-carbonsäure in die (1)-Phenylpyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure (VI.) übergeführt werden.

I. COOH; CH_3; N; $N.C_6H_5$ — II. CH_3; COOH; N; $N.C_6H_5$ — III. COOH; CH_3; N; $N.C_6H_5$

IV. CH_3, COOH; N; $N.C_6H_5$ — V. COOH, CH_3; N; $N.C_6H_5$ — VI. COOH; COOH; N; $N.C_6H_5$.

Aus dem Verhalten der (1)-Phenylpyrazolmonocarbonsäuren beim Erhitzen folgt, dafs die Carboxylgruppe am festesten in der Stellung (4) haftet. Bei den Dicarbonsäuren bindet die Stellung (3) die Carboxylgruppe wieder fester, als die Stellung (5). Die *Oxalyldiketone*, $R.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.R$, verbinden sich nach Hori mit 2 Mol. Phenylhydrazin zu *Dipyrazolen* (VII.).

VII. R, N, N, R; N, N; C_6H_5, C_6H_5 — VIII. R; R, N; N; $C_6H_4.SO_3H$ — IX. R; R, N; N; $C_6H_4.OH$.

Die Phenylhydrazinparasulfosäure tritt mit den Diketonen zu Pyrazolsulfosäuren (VIII.) zusammen, welche beim Verschmelzen mit Kali leicht Phenole (IX.) liefern. *Min.*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 23, I, 309 u. 354; JB. f. 1893, S. 1692.

L. Claisen und P. Roosen. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxymethylenaceton und auf Acetonoxalsäure[1]. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessiglösung auf die Natriumverbindung des Oxymethylenacetons entsteht neben einem flüssigen Pyrazolderivat (s. u.) das *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, vom Schmelzp. 37° und Siedep. 254 bis 255°, identisch mit dem von Knorr[2] aus dem Acetessigesterpyrazolon erhaltenen Körper. Das Platindoppelsalz dieses Phenylmethylpyrazols, hellgelbe Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei 153°, wasserfrei bei 173°. Das Jodmethylat, $C_{10}H_{10}N_2 . CH_3J$, bildet Würfelchen vom Schmelzp. 144°. — *(1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure*, $C_{10}H_8N_2O_2$, entsteht durch Oxydation des Phenylmethylpyrazols vom Schmelzp. 37° mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Lange Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp. 146°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Der *Methyläther*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 77°. — *(1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(3)-carbonsäure*, $C_6H_5 . C_3HN_2 . (CH_3) . COOH$, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxaläther in Eisessiglösung und Verseifung des entstandenen Esters. Sie kann direct aus Acetonoxalsäure durch Einwirkung von Phenylhydrazin bei Gegenwart von Salzsäure gewonnen werden. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser mit 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 106°. Wasserfrei schmilzt sie bei 136°. Prismen und Nadeln aus Wasser. Täfelchen aus Aether. Beim Destilliren wird sie in CO_2 und Phenylmethylpyrazol zerlegt. Das Silbersalz ist ein gelatinöser Niederschlag. Das Natriumsalz bildet eine weifse, feste Masse, es ist weniger giftig wie Antipyrin und besitzt stark harntreibende Wirkung, aber keine Temperatur herabsetzende Wirkung. Der *Methyläther*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, siedet unter 109 mm Druck bei 255 bis 256°. Das *Amid*, $C_{11}H_{11}ON_3$, schmilzt bei 146° und ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Das *Benzolazoderivat*, $C_{17}H_{14}O_2N_4$, entsteht durch successive Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure. Gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 206 bis 207°. — *(1)-Phenylpyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure*, $C_{11}H_8O_4N_2$, wird aus der (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol-(3)-carbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten. Nadeln und Blättchen aus heifsem Wasser. Schmelzp. 276° unter Zersetzung. Löslich in heifsem Alkohol und siedendem Eisessig, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform, identisch mit der von Balbiano durch Oxydation

---

[1] Ann. Chem. 278, 274—296. — [2] Ber. 22, 178; JB. f. 1889, S. 822 ff.

des (1)-Phenyl-(3, 5)-dimethylpyrazols dargestellten Säure. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz entsteht der *Dimethyläther*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, Nadeln vom Schmelzp. 127 bis 128°. Das *Diamid*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$, bildet Tafeln vom Schmelzp. 190°. — *(1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol-(5)-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure. Nadeln aus siedendem Wasser. Schmelzp. 189 bis 190°. Das Silbersalz krystallisirt in farblosen Prismen. Der *Methyläther*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, schmilzt bei 65 bis 66°, das *Amid*, $C_{11}H_{11}ON_3$, farblose Prismen aus Methylalkohol, bei 181°. Durch Destillation der Säure entsteht das (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol vom Schmelzp. 37°. Durch Spaltung der isomeren (5)-Methyl-(3)-carbonsäure entsteht *(1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}N_2$, ein farbloses Oel vom Siedep. 254 bis 255° und spec. Gew. 1,085 bei 15°. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$, bildet hellgelbe Nadeln und schmilzt wasserhaltig bei 149°, wasserfrei bei 171°. Das *Jodmethylat* bildet kleine Täfelchen vom Schmelzp. 296° unter Zersetzung. Das *Jodäthylat*, weifse Nadeln, schmilzt bei 208°. — *(1)-Phenylpyrazol-(5)-monocarbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, entsteht durch Oxydation des (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Silbersalz, $C_{10}H_7O_2N_2Ag$, ist ein weifser Niederschlag und liefert mit Jodmethyl den *Methyläther*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, Nadeln vom Schmelzp. 67°. Durch Ueberführung in das Jodmethylat vom Schmelzp. 296° und in das Jodäthylat vom Schmelzp. 208° wurde die Anwesenheit des (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazols in dem Product aus Oxymethylenaceton und Phenylhydrazin nachgewiesen. — Beim Erhitzen der (1)-Phenylpyrazol-(3, 5)-dicarbonsäure bis eben zum Schmelzen entsteht ausschliefslich die (1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure vom Schmelzp. 146°. Das Calciumsalz der (3)-Carbonsäure entsteht auch allein durch Erhitzen des sauren Calciumsalzes der Dicarbonsäure auf 270°. — Nach Hori verbinden sich 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Oxalyldiketon unter Austritt von 4 Mol. Wasser. Aus Oxalyldiaceton, $(C_2O_2)(CH_2COCH_3)_2$, und Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhält man *Di-(1)-Phenyl-di-(5)-methyl-(3,3)-dipyrazol*, $C_{20}H_{18}N_4$, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt. Aus Oxalyldiacetophenon, $(C_2O_2)(CH_2COC_6H_5)_2$, entsteht *Di-(1)-phenyl-di-(5)-phenyl-(3,3)-dipyrazol*, $C_{30}H_{22}N_4$; farblose Nadeln aus siedendem Benzol vom Schmelzp. 232°,

schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht löslich in Chloroform. *Min.*

L. Claisen und P. Roosen. Ueber einige Sulfophenyl- und Oxyphenylpyrazole [1]. — Die p-Sulfonsäure des Phenylhydrazins, $NH_2 . NH . C_6H_4 . SO_3H$, reagirt leicht mit den (1,3)-Diketonen; es werden *Pyrazolsulfosäuren* von der Formel

$$\begin{array}{l} CH\text{———————}C.R \\ \;\;\ddot{}\qquad\qquad\qquad\;\;\ddot{} \\ R.C.N(C_6H_4.SO_3H).N, \end{array}$$

erzeugt, welche sich durch Verschmelzen mit Kali in *Phenole der Phenylpyrazolreihe*,

$$\begin{array}{l} CH\text{———————}C.R \\ \;\;\ddot{}\qquad\qquad\qquad\;\;\ddot{} \\ R.C.N(C_6H_4.OH).N, \end{array}$$

verwandeln lassen. Die Phenylhydrazin-p-sulfosäure wird am besten nach der Methode von v. Richter und Gallinek durch directe Sulfurirung des Phenylhydrazins erhalten. *(1)-Parasulfophenyl-(3,5)-Dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}O_3N_2S + H_2O$, entsteht durch Erwärmen von Phenylhydrazin-p-sulfosäure mit Acetylaceton und Wasser auf dem Wasserbade. Diamantglänzende, rhombische, hemimorphe Krystalle, die bei 280° noch nicht schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. Das Natriumsalz bildet glänzende Blättchen. *(1)-Paraoxyphenyl-(3,5)-dimethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$, bildet sich aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kali und krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166°; leicht löslich in Alkohol und Aether. Die *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättern vom Schmelzp. 69°. — *(1)-Parasulfophenyl-Methylphenylpyrazol*, $C_{16}H_{14}O_3N_2S$, aus Phenylhydrazinsulfosäure und Benzoylaceton, bildet farblose Prismen aus Wasser. — *(1)-Paraoxyphenyl-Methylphenylpyrazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kali, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Rhomboëdern vom Schmelzp. 206°; leicht löslich in heifsem Alkohol, in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren, schwer löslich in siedendem Wasser. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 133°. — *(1)-Parasulfophenyl-Methylpyrazol*, $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, wird aus Phenylhydrazinsulfosäure und Natrium-Oxymethylenaceton erhalten, es bildet gelbliche Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. *Min.*

R. v. Rothenburg. Nomenclatur der Pyrazolone [2]. — Da

[1] Ann. Chem. 278, 296—302. — [2] Ber. 27, 957—958.

die alte, von L. Knorr vorgeschlagene Nomenclatur bei principieller Durchführung auf Schwierigkeiten stöfst, schlägt Verfasser vor

```
N====CH           HN-----CH
·    ·     und    ·     ··
HN.CO.CH₂         HN.CO.CH
Pyrazolon         Isopyrazolon
```

zu benennen und die Substituenten nach dem Bilde

```
N┌2─ 3┐C
 │    │
N 1  4 C
  \  /
   CO
```

zu zählen. Das Dihydroproduct des Pyrazolons

```
HN-----CH₂
·      ·
HN.CO.CH₂
```

hat keine Kern-, sondern nur Substituenten-Isomere. Nicht L. Knorr, sondern E. Fischer hat das erste Pyrazolon dargestellt, nämlich das Anhydrid der o-Hydrazinbenzoësäure, das *(3,4)-Benzoisopyrazolon*,

```
HC:CH.C-----NH
·     ··    ·
HC:CH.C.CO.NH.
```

Min.

R. v. Rothenburg. Pyrazolonreactionen [1]. — Pyrazolone mit nicht substituirter (1)-NH-Gruppe geben folgende Reactionen. 1. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen *gelbbraun* bis tief *kastanienbraun* unter Bildung schwer löslicher Farbstoffe. 2. Silbernitrat fällt Silbersalze und reducirt nicht (Unterschied von Pyrazolidonen). 3. Säuren und Alkalien lösen die Pyrazolone; spalten aber nie Hydrazin ab (Unterschied von Pyridazolonen). 4. Salpetrige Säure erzeugt gelbe bis rothe Nitrosoverbindungen, welche Silbersalze geben, wenn die (4)-CH_2-Gruppe nicht substituirt ist. 5. Benzaldehyd giebt Benzalderivate, wenn die (4)CH_2-Gruppe nicht oder einfach substituirt ist. 6. Brom substituirt die H-Atome der (4)-CH_2-Gruppe; die Derivate sind alkaliunlöslich. 7. Diazosalze erzeugen in alkalischer Lösung rothe, beständige, saure Azokörper bei freier (4)-CH_2-Gruppe, weniger beständige Azokörper bei einfach oder völlig substituirter (4)-CH_2-Gruppe. 8. Gegen Oxydationsmittel sind die Pyrazolone wenig beständig. Carbonsäuren sind auf diesem Wege nur schwierig zu erhalten; im Allgemeinen wird zuerst der Complex NH.CO zerstört. *Min.*

---

[1] Ber. 27, 782.

R. v. Rothenburg. Pyrazolon aus β-Aldoximessigsäure [1]. — β-Aldoximessigsäure liefert beim Behandeln mit Hydrazinhydrat bei 50 bis 60° das Hydroxylaminsalz des Pyrazolons. Dafs bei dieser Reaction die Hydrazogruppe die Oximidogruppe verdrängt, wird durch die Abspaltung des Hydroxylamins selbst, welches als Acetoxim isolirt wurde, nachgewiesen. Um nach dieser Methode *Pyrazolon* darzustellen, ist es nicht nöthig, die β-Aldoximessigsäure zu isoliren. Man braucht das nach der Angabe von H. v. Pechmann aus Cumalinsäure, Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge erhaltene Reactionsgemisch nur mit Essigsäure oder Salzsäure zu neutralisiren und nach Zusatz des Hydrazinhydrats einige Zeit bei 50 bis 60° stehen zu lassen. *Min.*

Th. Curtius. Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppirung: I. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige β- und γ-Ketosäureester [2]. — Aus Hydrazinhydrat und Acetessigester entsteht das bereits beschriebene *(3)-Methylpyrazolon*. Das Chlorhydrat krystallisirt in hygroskopischen Büscheln. Die Ammoniumverbindung krystallisirt, verunreinigt durch freies Pyrazolon, beim Verdunsten einer Lösung des Pyrazolons in wässerigem Ammoniak und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. *(1)-Acetyl-(3)-Methylpyrazolon*, $C_6H_8O_2N_2$, durch Erwärmen des Methylpyrazolons mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 140°. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt. *(4)-Isonitroso-(3)-Methylpyrazolon*, $C_4H_5O_2N_3$, entsteht durch Einleiten der rothen Dämpfe aus Arsenik und Salpetersäure in eine wässerige Lösung des (3)-Methylpyrazolons oder durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die Essigsäurelösung des Pyrazolons. Krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 194° und ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Silbersalz, $C_4H_4O_2N_3Ag$, krystallisirt aus Eisessig in dunkelrothen Nädelchen. Der *Aethylester*, $C_6H_9O_2N_3$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl in ätherischer Verdünnung, bildet gelbe Nädelchen. *(4)-Benzal-(3)-Methylpyrazolon*, $C_{11}H_{10}N_2O$, entsteht durch Erhitzen des Methylpyrazolons mit Benzaldehyd auf 150 bis 170°. Ziegelrothes, mikrokrystallinisches Pulver aus Alkohol vom Schmelzp. 204°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. *(3)-Phenylpyrazolon*, $C_9H_8ON_2$, bildet sich unter Wasser- und Alkoholabspaltung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylessig-

---

[1] Ber 27, 1098—1099. — [2] J. pr. Chem. [2] 50, 508—530.

ester. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmelzp. 236° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol. Das Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmelzp. 195° unter Zersetzung und zersetzt sich beim Trocknen an der Luft oder beim Kochen mit Wasser. *(1)-Acetyl-(3)-Phenylpyrazolon*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 121°. Sehr wenig löslich in den üblichen Solventien. *(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon* krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln. *(3)-Methyl-(4)-Pyrazolonessigester*, $C_8H_{12}O_3N_2$, aus Acetylbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Silberglänzende Blättchen aus Alkohol, farblose Tafeln aus Wasser. Schmelzp. 166°. Schwer löslich in Benzol oder Aether. — *(4)-Bis-(3)-Methylpyrazolon*,

N:(CH₃)C   C(CH₃):N
HN.CO.CH—CH.CO.NH,

entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Diacetbernsteinsäureäthylester in alkoholischer Lösung. Weifse Täfelchen aus Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei 274° noch nicht. Sehr beständig gegen Alkalien, wird durch verdünnte Säuren unter Hydrazinabspaltung schon beim Kochen zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Aus der alkoholischen Mutterlauge des Bis-Methylpyrazolons scheiden sich in geringer Menge farblose Nadeln vom Schmelzp. 68 bis 69° ab. Diesen letzteren Körper, für welchen sich keine genaue empirische Formel berechnen läfst, erhält man quantitativ, wenn 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung einwirkt. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol. — *Lävulinsäurehydrazid*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$, aus Lävulinsäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Glänzende Blätter aus Alkohol. Farblose Prismen aus Wasser. Schmelzp. 82°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, weniger in Aether oder Benzol. Löslich in Kalilauge, Ammoniak, Sodalösung und in verdünnten Säuren; die Lösungen spalten beim Erhitzen Hydrazin ab. *Hydrazinlävulinsäureanhydrid [(3)-Methylpyridazinon]*,

CH₃C.CH₂.CH₂.CO
N————NH   + H_2O,

entsteht aus dem Hydrazid durch Erhitzen im Oelbad auf 120°. Es krystallisirt aus Benzol in Blättern vom Schmelzp. 94° und

destillirt unzersetzt. Es zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Hydrazinsalzabspaltung. — *(3)-Phenylpyridazinon-(5)-carbonester*,

$$\begin{array}{l} N:C(C_6H_5).CH_2 \\ \cdot \quad\quad\quad\quad\quad \cdot \\ HN\text{—}CO\text{—}CH.CO_2C_2H_5, \end{array}$$

bildet sich beim Behandeln des β-Benzoylisobernsteinsäureesters mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unter Kühlung. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 156°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, wenig in Aether. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsalz abgespalten. *(3)-Phenylpyridazinon-(5)-carbonsäure*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, entsteht durch gelindes Erwärmen der Lösung des Esters in verdünnter Kalilauge. Farblose, mikroskopische Nadeln aus heifsem Wasser, Schmelzp. 116 bis 117°, wenig löslich in Aether und Benzol. *(3)-Phenylpyridazinon-(5)-carbonsäurehydrazid*, $C_{11}H_{12}O_2N_4$, entsteht aus Phenylpyridazinoncarbonester durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat. Bequemer stellt man es dar durch Erhitzen von β-Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat unter Zusatz von Alkohol im Rohr auf 145°. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Prismen, welche sich gegen 190° zersetzen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen leicht. — *(3)-Phenylpyridazinon*,

$$\begin{array}{l} N:C(C_6H_5).CH_2 \\ \cdot \quad\quad\quad\quad\quad \cdot \\ HN\text{—}CO\text{—}CH_2, \end{array}$$

bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β-Benzoylpropionsäuremethylester (farbloses Oel vom Siedep. 184° bei 32 mm) in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Säulen, aus Wasser in glänzenden Nadeln. Schmelzp. 149 bis 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure schwer zersetzt. *Min.*

R. v. Rothenburg. Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure [1]. — Durch Erhitzen von Dehydracetsäure (1 Mol.) mit Hydrazinhydrat (2 Mol.) und wenig Alkohol im Rohr auf 120° entsteht das von Curtius und Jay aus Acetessigester und Hydrazinhydrat erhaltene *3-Methylpyrazolon*, $C_4H_6ON_2$, vom Schmelzp. 215°. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und Hydrazinhydrat bildet sich unter denselben Bedingungen *3-Phenylpyrazolon*,

[1] Ber. 27, 790—792.

$$\begin{array}{l} N\text{=====}C.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN.CO.CH_2, \end{array}$$

vom Schmelzp. 236°. Aus Cumalinsäure und Hydrazinhydrat erhält man bei peinlicher Einhaltung gewisser Bedingungen das freie *Pyrazolon*, $C_3H_4ON_2$. *Min.*

R. v. Rothenburg. Pyrazolone aus Phenylpropiolsäure und deren Azoderivate; ein Beitrag zur Kenntnifs der gemischten Azokörper und der Constitutionsfrage der Pyrazolone [1]). — Hydrazinhydrat und Phenylpropiolsäure reagiren sehr energisch unter Bildung von *3-Phenylpyrazolon*,

$$\begin{array}{l} N\text{=====}C.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN.CO.CH_2, \end{array}$$

vom Schmelzp. 236°. Verfasser hat eine Reihe von neuen Azoderivaten dieses Pyrazolons von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} N\text{=====}C.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN.CO.C:N.NH.R \end{array}$$

dargestellt. Das *o-Toluidinderivat*, $C_{16}H_{14}ON_4$, körnige Krystalle, schmilzt bei 179°, das *p-Toluidinderivat* bei 185°, das *α-Naphtylaminderivat*, $C_{19}H_{14}ON_4$, bei 216°, das *β-Naphtylaminderivat* über 250°. Sämmtliche Azokörper gehen bei der Reduction in dieselbe *Rubazonsäure*, $C_{18}H_{13}O_2N_5$, vom Schmelzp. 124° über. — Phenylhydrazin und Phenylpropiolsäure liefern das schon von Knorr und Klotz [2]) erhaltene *1,3-Diphenylpyrazolon*,

$$\begin{array}{l} N\text{=====}C.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ C_6H_5.N.CO.CH_2, \end{array}$$

vom Schmelzp. 137°. Folgende neue Azoderivate desselben wurden dargestellt: *o-Toluidinderivat*, $C_{22}H_{18}ON_4$, Schmelzp. 226°, *p-Toluidinderivat*, Schmelzp. 242°, *α-Naphtylaminderivat*, $C_{25}H_{18}ON_4$, Schmelzp. 196°, *β-Naphtylaminderivat*, Schmelzp. 225°. Alle diese Azokörper liefern dieselbe *Rubazonsäure*, $C_{30}H_{21}O_2N_5$. — *Pyrazolon-3-carbonester-(4)-o-azobenzoësäure*,

$$\begin{array}{l} N\text{=====}C.COOC_2H_5 \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ HN.CO.C:N.NH.C_6H_4.COOH, \end{array}$$

aus o-Diazobenzoësäure und Pyrazolon-3-carbonester, bildet rothe Nadeln vom Schmelzp. 255°; die *Pyrazolon-3-carbonsäure-4-o-azobenzoësäure*, $C_{11}H_8O_5N_4$, schmilzt bei 227°. Alle diese Azokörper zeigen Alkalilöslichkeit, sind beständig und liefern bei der Reduction Amidokörper. Die Thatsache, dafs Acetessigester sowohl

[1]) Ber. 27, 783—787. — [2]) Ber. 20, 2547; JB. f. 1887, S. 1152 f.

einen Pyrazolonring (z. B. mit Phenylhydrazin), als auch einen Isopyrazolonring (z. B. mit symmetrischem Methylphenylhydrazin) zu bilden im Stande ist, erklärt Verfasser dadurch, dafs β-Ketonester zunächst mit Hydrazinen unter Addition zu aldehydammoniakähnlichen Zwischenproducten reagiren, und dafs in zweiter Phase aus den Additionsproducten Pyrazolon- oder Isopyrazolonderivate gebildet werden können. Natürlich können Pyrazolone unter gewissen Umständen in Isopyrazolone und umgekehrt übergehen und beide Formeln sind an sich tautomer und nur in ihren Derivaten isomer. Das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonester erhaltene Pyrazolonderivat löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe und besitzt in alkalischer Lösung die Constitution

$$\begin{array}{l} N\!=\!=\!=\!=\!C.CO.NH.NH_2 \\ HN.C(ONa).C.N:NH; \end{array}$$

es dürfte also in dieser Form Derivat des hypothetischen Diimids NH:NH sein. *Min.*

R. v. Rothenburg. Pyrazolon und Isopyrazolon[1]. — Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und nur in ihren Derivaten isomer. Das (3)-Phenylpyrazolon kann als Pyrazolon reagiren, z. B. mit Benzaldehyd unter Bildung von *(4)-Benzal-(3)-Phenylpyrazolon*, $C_{16}H_{12}ON_2$, rothbrauner Körper, welcher bei 250° noch nicht schmilzt und mit salpetriger Säure unter Bildung von *(4)-Isonitroso-(3)-Phenylpyrazolon*, $C_9H_7O_2N_3$, reagirt, feuerrothe Nadeln vom Schmelzp. 184°, dessen Silbersalz, $C_9H_6O_2N_3Ag$ (purpurrothe Nädelchen), bei 242° explodirt. Das (3)-Phenylpyrazolon reagirt als Isopyrazolon mit Essigsäureanhydrid unter Bildung eines *Diacetylderivats*, $C_{13}H_{12}O_3N_2$, derbe Prismen aus Acetanhydrid, Blättchen oder Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 86°. Bei Anwendung von nur 1 Mol. Anhydrid in Eisessiglösung entsteht *(1)-Monoacetyl-(3)-Phenylpyrazolon* vom Schmelzp. 122°. Aus (3)-Phenylpyrazolon-4-azobenzol und Benzaldehyd entsteht bei 180 bis 200° *(1,2)-Benzal-(3)-Phenylisopyrazolon-(4)-Azobenzol*, rothes Pulver vom Schmelzp. 131°. — Das aus Methylacetessigester entstehende (3,4)-Dimethylpyrazolon liefert mit Essigsäureanhydrid das *(1,2)-Diacetyl-(3,4)-Dimethylisopyrazolon*, $C_9H_{12}O_3N_2$, lange, feine Nadeln vom Schmelzp. 44°, dagegen giebt das aus Dimethylacetessigester entstehende (3,4,4)-Trimethylpyrazolon nur ein *Monoacetylderivat*, $C_8H_{12}O_2N_2$, vom Schmelzp. 168°. — Das Isopyrazolon von Ruhemann hält Verfasser für ein Polymeres des Pyrazolons. *Min.*

[1] J. pr. Chem. [2] 50, 227—231.

S. Ruhemann. Ueber die Isopyrazolone [1]. — Die Spaltung des Dicarboxyglutaconsäureesters und seiner Homologen mittelst Ammoniak resp. Phenylhydrazin tritt nicht, wie v. Rothenburg annimmt, an der Stelle der Doppelbindung ein, sondern an dem in folgendem Schema angedeuteten Platze:

$$(C_2H_5.O_2C)_2CR \dashv CH:C(CO_2C_2H_5)_2.$$

Bei der Spaltung erhält man mit Ammoniak Amidoäthylendicarbonsäureester und Malonamid, mit Phenylhydrazin den Ester der Phenylisopyrazoloncarbonsäure und Malonsäureester. Das Hydrazin zerlegt den Dicarboxyglutaconsäureester und seine Homologen in analoger Weise nach der Gleichung:

$$(CO_2C_2H_5)_2.CH.CH:C(CO_2C_2H_5)_2 + NH_2.NH_2 = \begin{array}{l} HN.NH.CH \\ \quad\cdot \qquad\quad \cdot\cdot \\ OC\text{———}C.CO_2C_2H_5 \end{array}$$
$$+ CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_6O.$$

Die Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutaconsäureester geht unter starker Wärmeentwickelung vor sich. Man erhält *Malonsäureester* (Siedep. 192°), Isopyrazoloncarbonsäureester, sein Hydrazinsalz und Malonylhydrazid. Der *Isopyrazoloncarbonsäureester*, $C_6H_8O_3N_2$, krystallisirt aus kochendem Wasser in flachen Prismen vom Schmelzp. 180 bis 181°. Löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Sein *Hydrazinsalz*, $C_6H_8O_3N_2 . N_2H_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Das *Malonylhydrazid*, $C_3H_8O_2N_4$, ist in Alkohol sehr schwer löslich und bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 154°. Die wässerige Lösung reducirt Fehling's Reagens. — Der Isopyrazoloncarbonsäureester hat saure Eigenschaften, wird von Alkalien und Ammoniak leicht aufgenommen und liefert ein gelatinöses Silbersalz, $C_6H_6O_3N_2Ag_2$, welches beim Erhitzen mit Methyljodid *Dimethylisopyrazoloncarbonsäureester*,

$$\begin{array}{l} H_3C.N.N(CH_3).CH \\ \qquad\quad \cdot \qquad\qquad \cdot\cdot \\ \qquad OC\text{———}C.CO_2C_2H_5, \end{array}$$

liefert. Derselbe krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen vom Schmelzp. 88 bis 89° und ist in Alkohol und kochendem Wasser löslich. Zeigt die Farbreaction mit Eisenchlorid nicht, weil er keine freie Imidgruppe enthält. Der Isopyrazoloncarbonsäureester wird durch Erhitzen seiner Lösung in Kalilauge leicht

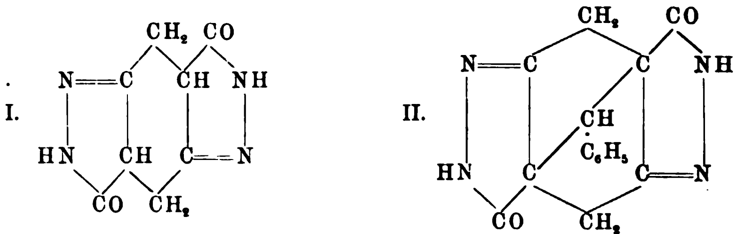
[1] Ber. 27, 1658—1663.

hydrolysirt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt die *Isopyrazoloncarbonsäure*, welche vom heifsen Wasser in CO_2 und *Isopyrazolon*,

HN.NH.CH
OC——CH,

zerlegt wird. Das Isopyrazolon bildet farblose Nädelchen vom Schmelzp. 165°, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol. Es hat saure Eigenschaften, giebt ein Silbersalz und mit Eisenchlorid die charakteristische Farbreaction. Das von v. Rothenburg dargestellte Pyrazolon ist eine bei ca. 77° siedende Flüssigkeit. Aufserdem ist der Umstand bemerkenswerth, dafs diejenigen Isopyrazolonverbindungen die höchsten Schmelzpunkte zeigen, in welchen die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen vertreten sind, und dafs die Schmelzpunkte herabgedrückt werden, wenn Substitution der H-Atome stattfindet. *Min.*

R. v. Rothenburg. Succinylobernsteinester und Hydrazinhydrat [1]). — Kocht man eine alkoholische Lösung von Succinylobernsteinsäureester (1 Mol.) mit Hydrazinacetat oder Hydrazinhydrat (2 Mol.), so entsteht *Hexahydrobenzo-(3-4)-dipyrazolon* (Formel I), welches aus heifser verdünnter Schwefelsäure in gelblichen Prismen oder Nadeln vom Schmelzp. 256 bis 257° krystallisirt. Leicht löslich in Alkalien und Säuren, sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich mit salpetriger Säure rothgelb und mit Eisenchlorid kastanienbraun. Mit Diazobenzolsalzen entsteht ein unbeständiger, blutrother Azokörper. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd bildet sich *Hexahydrobenzo-(4)-benzal-(3-4)-dipyrazolon* (Formel II), ein rothgelbes, körniges Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, bei 280° noch unverändert ist.



(1)-Dimethylhexahydrobenzo-(3-4)-dipyrazolon, $C_{10}H_{12}O_2N_4$, wird aus dem Dipyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol bei 100° erhalten. Sehr schwer löslich; Schmelzpunkt jenseits 250°. *(1)-Di-*

[1]) Ber. 27, 471—473.

acetylhexahydrobenzo-(3-4)-dipyrazolon, $C_{12}H_{12}O_4N_4$, schmilzt über 250°. *Min.*

Friedrich Stolz. Ueber 1-Phenylpyrazolon[1]. — Nach v. Rothenburg entsteht aus Acrylsäure und Phenylhydrazin ein Phenylpyrazolidon, das oxydirt ein Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154 bis 155° liefert; diesem wird von v. Rothenburg die Constitution eines 1-Phenyl-5-pyrazolons,

$$\begin{array}{l}N(C_6H_5).N\\ \quad\cdot\qquad\quad\cdot\cdot\\ CO.CH_2.CH,\end{array}$$

zugeschrieben. Verfasser hält dasselbe für 1-Phenyl-3-pyrazolon,

$$\begin{array}{l}N(C_6H_5).NH\\ \quad\cdot\qquad\quad\cdot\\ CH:CH.CO.\end{array}$$

Das *1-Phenyl-5-pyrazolon* schmilzt nach Verfasser bei 118° und entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin (Ruhemann und Morell) oder aus 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol (Krystalle vom Schmelzp. 34 bis 35°) durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck. Das *1-Phenyl-3-pyrazolon* schmilzt nach Verfasser bei 153° und entsteht aus 1-Phenylpyrazolin durch successive Behandlung mit Brom, alkoholischem Kali, concentrirter Salzsäure und Natriumamalgam (Fischer und Knoevenagel) oder durch Oxydation des 1-Phenyl-3-pyrazolidons (aus β-Jodpropionsäure und Phenylhydrazin) oder aus β-Chlormilchsäureäther und Phenylhydrazin (Pfleger und Krauth). Durch Methylirung liefert das 1-Phenyl-3-pyrazolon das *1-Phenyl-2-methyl-3-pyrazolon* vom Schmelzp. 119°; dieses ist verschieden von dem *1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon* vom Schmelzp. 117°, das Verfasser aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäther durch Methyliren, Verseifen und folgende Abspaltung von Kohlensäure dargestellt hat. Das auch vom Verfasser hergestellte Pyrazolonderivat aus Formylessigäther ist weder 1-Phenyl-5-pyrazolon noch 1-Phenyl-3-pyrazolon, sondern eine Verbindung von unbekannter Constitution. Dafs v. Rothenburg aus seinem Phenylpyrazolon ein Isonitrosoderivat und ein Azobenzolderivat erhalten hat, Reactionen, welche das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 153° nicht giebt, erklärt Verfasser folgendermafsen. Wahrscheinlich entstehen bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit Acrylsäure beide Phenylpyrazolidone und durch Oxydation derselben beide Phenylpyrazolone; nur das 1-Phenyl-3-pyrazolon (Schmelzp. 153°) wurde isolirt und die Umsetzungen

[1] Ber. 27, 407—409.

mit salpetriger Säure und Diazobenzol wurden mit einem Gemenge der Pyrazolone ausgeführt. *Min.*

R. v. Rothenburg. Ueber isomere (n)-Phenylpyrazolone [1]. — Zwei isomere (n)-Phenylpyrazolone vom Schmelzp. 118° resp. 154° sind dargestellt worden. Das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° wird erhalten: 1. aus Dicarboxylglutaconsäureester und Phenylhydrazin; intermediär tritt eine Phenylpyrazoloncarbonsäure auf, die isomer mit der von Wislicenus aus Oxalessigester erhaltenen Verbindung ist. Sie kann also nur *(2)-Phenylisopyrazolon-(3)-carbonsäure*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{———} C.CO_2H \\ \quad\quad \cdot \quad\quad\quad\quad \cdot\cdot \\ \quad\quad HN.CO.CH, \end{array}$$

sein, und folglich das von ihr derivirende Pyrazolon *(2)-Phenylisopyrazolon*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{———} CH \\ \quad\quad \cdot \quad\quad\quad \cdot\cdot \\ \quad\quad HN.CO.CH. \end{array}$$

Diese Constitution kann dem vom Verfasser aus Propiolsäureester resp. aus (1)-Phenylpyrazolidon erhaltenen (1)-Phenylpyrazolon nicht zukommen. 2. Aus Oxalessigesterhydrazid nach Walker. — Das Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 154° entsteht: 1. aus (1)-Phenylpyrazolin; es mufs also 1-Phenylpyrazolon,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad N \text{———} CH \\ \quad\quad\quad \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ C_6H_5.N.CO.CH_2, \end{array}$$

sein. 2. Durch Oxydation aus (1)-Phenylpyrazolidon. Böhringer giebt ihm die Constitution

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad HN \text{———} CH \\ \quad\quad\quad \cdot \quad\quad\quad \cdot\cdot \\ C_6H_5.N.CO.CH, \end{array}$$

welche jedoch mit derjenigen des Verfassers identisch ist, denn Pyrazolone und Isopyrazolone sind tautomer und erst in Derivaten isomer. 3. Aus β-Chlormilchsäureester und Phenylhydrazin. Es giebt eine gelbe, alkalilösliche Nitrosoverbindung und Eisenchloridreaction. Hiernach sind für die vom Verfasser aus Acrylsäure und Phenylhydrazin resp. mittelst Propiolsäureester erhaltenen Verbindungen die Constitution als *(1)-Phenylpyrazolidon*,

$$\begin{array}{l} \quad\quad HN \quad\quad CH_2 \\ \quad\quad \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ C_6H_5.N.CO.CH_2 \end{array} \quad \text{und } \textit{(1)-Phenylpyrazolon}, \quad \begin{array}{l} \quad\quad\quad N \text{====} CH \\ \quad\quad\quad \cdot \quad\quad\quad \cdot \\ C_6H_5.N.CO.CH_2, \end{array}$$

beizubehalten und die Einwürfe von Stolz hinfällig. *Min.*

[1] Ber. 27, 946—948.

S. Ruhemann und R. S. Morrell. Zur Constitution der Phenylpyrazolone[1]. — Dem von den Verfassern durch Spaltung des Dicarboxyglutaconsäureesters mittelst Phenylhydrazin erhaltenen Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° kommt seiner Darstellung zufolge eine der beiden Formeln

$$\begin{array}{ccc} HN.N(C_6H_5).CO & & HN.N(C_6H_5).CH \\ \cdot \quad\quad \cdot & \text{oder} & \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ HC=\!=\!=\!=CH & & OC\text{———}CH \\ \text{1-Phenyl-5-pyrazolon} & & \text{1-Phenyl-3-pyrazolon} \end{array}$$

zu. Dieses Phenylpyrazolon kann daher weder die von Stolz noch die von v. Rothenburg aufgestellte Formel besitzen. *Min.*

R. v. Rothenburg. Bemerkung zur Abhandlung: Ueber isomere (n)-Phenylpyrazolone[2]. — Dem aus Dicarboxylglutaconsäureester entstehenden Pyrazolonderivat kommt nicht die Constitution einer (2)-Phenylisopyrazolon-(3)-carbonsäure, wie früher angenommen wurde, sondern einer *(2)-Phenylisopyrazolon-(4)-carbonsäure,*

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{———}CH \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ HN.CO.C.CO_2H, \end{array}$$

zu, welche letztere Säure unter CO_2-Abspaltung dasselbe (2)-Phenylisopyrazolon wie eine (3)-Carbonsäure liefern mufs. Da nach Ruhemann und Morrell bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dicarboxylglutaconsäureester Phenylpyrazoloncarbonsäureester neben Malonsäureester entsteht, so nimmt Verfasser an, dafs zunächst ein Phenylhydrazid, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht, das dann unter Abspaltung von Malonsäureester wohl unter vorübergehender Wasseraddition den Phenylpyrazoloncarbonsäureester liefert. *Min.*

R. v. Rothenburg. Nochmals (n)-Phenylpyrazolon[3]. — Nach Ruhemann und Morrell kommt dem Phenylpyrazolon vom Schmelzp. 118° die Formel:

$$\begin{array}{ccc} HN.N(C_6H_5).CO & & HN.N(C_6H_5).CH \\ \cdot \quad\quad \cdot & \text{oder} & \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ HC=\!=\!=\!=CH & & OC\text{———}CH \end{array}$$

zu. Hierzu bemerkt Verfasser, dafs die von ihm angenommene Constitution als (2)-Phenylisopyrazolon,

$$\begin{array}{c} C_6H_5N\text{———}CH \\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot \\ HN.CO.CH, \end{array}$$

mit der zweiten Formel von Ruhemann und Morrell identisch ist. *Min.*

---

[1]) Ber. 27, 1090—1091. — [2]) Daselbst, S. 1099—1100. — [3]) Daselbst, S. 1265—1266.

Wilhelm Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonen. D. R.-P. Nr. 77174 vom 5. April 1893 [1]). — 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolone werden erhalten durch Condensation von Tetrolsäure (als solcher oder in Form ihrer Ester oder Salze) mit Phenylhydrazin und seinen Alkyl-, Alkyloxy- oder Alkyloxyalkylderivaten. Die so gewonnenen Condensationsproducte können auch noch höher alkylirt werden. Das aus Tetrolsäure und Phenylhydrazin durch Erhitzen gleicher Moleküle auf 125° erhältliche *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*,

$$\begin{array}{l} OC.N(C_6H_5).N \\ H_2C\text{———}C.CH_3, \end{array}$$

krystallisirt in diamantglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 127° und unterscheidet sich in charakteristischer Weise von dem gemäfs Patent Nr. 64444 aus Halogencrotonsäure und Phenylhydrazin gewonnenen Pyrazolon, welches nach den Untersuchungen des Erfinders als ein Isopyrazolon aufzufassen ist:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.N(C_6H_5).NH \\ HC\text{———}CO. \end{array}$$

Min.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon. D. R.-P. Nr. 77301 vom 24. November 1893 [2]). — Erhitzt man 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol (Walker) mit concentrirter Salzsäure unter Druck, so entsteht unter Abspaltung von Chloräthyl das von Ruhemann und Morrell auf anderem Wege entdeckte 1-Phenyl-5-pyrazolon vom Schmelzp. 118°. Durch Methyliren erhält man daraus das *1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon* vom Schmelzp. 117° (Patent Nr. 69883). Denselben Körper erhält man auch, wenn man das oben erwähnte 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol zunächst methylirt und nachher mit Alkali behandelt. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Antipyrin. D. R.-P. Nr. 72824 vom 7. Juni 1893 [3]). — Das Verfahren wird unter Benutzung des Patents Nr. 26429 in der Weise ausgeführt, dafs die bei der Einwirkung von Acetessigester auf eine saure Lösung von Phenylhydrazin neben dem Phenylmethylpyrazolon entstehende, in Natronlauge unlösliche Verbindung $C_{12}H_{14}N_2O$ mit dem Schmelzp. 36° durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol und durch Erwärmen des erhaltenen

[1]) Patentbl. 15, 869. — [2]) Daselbst, S. 869. — [3]) Daselbst, S. 104.

Productes mit concentrirter Natronlauge in Antipyrin übergeführt wird. *Min.*

A. Petit und A. Fèvre. Ueber β-Resalgin (β-resorcylsaures Phenyldimethylpyrazolon [1]). — Bei der Einwirkung concentrirter wässeriger Lösungen von β-Resorcylsäure (1 Mol.) auf Phenyldimethylpyrazolon (2 Mol.) entsteht ein allmählich erstarrendes Oel, das nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther farblose Nadeln von süfslich saurem Geschmack bildet. Der als *β-Resalgin* bezeichnete Körper der Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}ON_2)_2 . C_7H_6O_4$ schmilzt bei 115°, löst sich in 150 Thln. kalten und in 20 Thln. kochenden Wassers, ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigäther, unlöslich in Aether und in Ligroin. Die wässerige Lösung reagirt auf Lackmuspapier sauer; Natronlauge zerlegt in resorcylsaures Natrium und Analgesin. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf ca. 220° bildet das β-Resalgin unter CO_2-Abspaltung Fluoresceïn. *Rh.*

L. Knorr und Robert Pschorr in Jena. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon. D. R.-P. Nr. 75 378 vom 7. September 1893 [2]). — Aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amidopyrazolon:

$$\begin{array}{ccc} & N . N(C_6H_5) . CO & \\ & \ddot{} \qquad\quad \dot{} & \\ CH_3 . C & \text{———————} & CH . NH_2 \end{array}$$ [3]),

entsteht unter dem Einflufs oxydirender Agentien (z. B. Eisenchlorid) das *1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolon.* Dieses schmilzt bei ca. 119°, sublimirt in glänzenden rothen Blättchen, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und bildet als Keton eine Natriumbisulfitverbindung; in Berührung mit feuchter Luft verwandelt es sich in die Ortho-Verbindung von der Formel

$$\begin{array}{ccc} & N . N(C_6H_5) . CO & \\ CH_3 . C & \text{———————} & C(OH)_2 . \end{array}$$

Durch Reductionsmittel wird das Keton in den entsprechenden Alkohol, das *1-Phenyl-3-methyl-4-oxypyrazolon:*

$$\begin{array}{ccc} & N . N(C_6H_5) . CO & \\ CH_3 . C & \text{———————} & C{<}^{H}_{OH}, \end{array}$$

übergeführt (Schmelzp. bezw. Zersetzungsp. 189 bis 193°, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien), aus welchem vermittelst der bekannten Methylirungsmethoden leicht das *4-Oxyantipyrin,*

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1094; J. Pharm. Chim. [5] 30, 106—108. — [2]) Patentbl. 15, 558. — [3]) Vgl. Ann. Chem. 238, 189; JB. f. 1887, S. 1708 ff.

$$\begin{array}{l} CH_3 . N . N(C_6H_5) . CO \\ CH_3 . C \text{=======} COH, \end{array}$$

erhalten wird. Das 4-Oxyantipyrin, welchem ähnliche physiologische Wirkungen zukommen, wie dem Antipyrin, schmilzt bei 182°, ist leicht löslich in Alkalien und heifsem Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroin und Toluol; es besitzt die Eigenschaft eines Phenols und die einer schwachen Base und vermag vermöge seiner Hydroxylgruppe mit Säureanhydriden und -chloriden zu reagiren (das Benzoylderivat schmilzt bei 139°). Das in üblicher Weise gewonnene *4-Methoxyantipyrin* schmilzt bei 75°. ***Min.***

L. Knorr und Robert Pschorr in Jena. Verfahren zur Darstellung des 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolons. D. R.-P. Nr. 75975 vom 7. September 1893 [1]). — 4-Bromantipyrin oder die entsprechende Jodverbindung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . N . N(C_6H_5) . CO \\ CH_3 . C \text{=======} CBr, \end{array}$$

wird mit kaustischen Alkalien bis zur Lösung gekocht. Das durch Neutralisation der alkalischen Lösung abgeschiedene *1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-oxy-5-pyrazolon (4-Oxyantipyrin)*,

$$\begin{array}{l} CH_3 . N . N(C_6H_5) . CO \\ CH_3 . C \text{=======} COH, \end{array}$$

wird durch Krystallisation aus heifsem Wasser oder heifsem Toluol gereinigt. ***Min.***

L. Knorr in Jena. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon und dessen Acetyl- und Benzoylderivaten. D. R.-P. Nr. 74912 vom 7. September 1893 [2]). — Man läfst 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit Aethylenchlorhydrin bei Gegenwart von Aetznatron oder Natriumäthylat in alkoholischer oder wässeriger Lösung reagiren und trennt das gebildete *1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon* vermittelst Aether von der gleichzeitig entstandenen isomeren Base vom Schmelzp. 62°, deren Gewinnung in dem Patent Nr. 66610 bereits geschützt ist, und die sich als *1-Phenyl-3-methyl-5-oxäthoxypyrazol*,

$$\begin{array}{l} \quad N . C_6H_5 \\ N \text{—} C . O . CH_2 . CH_2(OH) \\ CH_3 . C \text{=} CH, \end{array}$$

[1]) Patentbl. 15, 627. — [2]) Daselbst, S. 461.

erwiesen hat. Das 1-Phenyl-2-oxäthyl-3-methylpyrazolon, dem die Formel

$$\begin{array}{c} CH_2(OH).CH_2.N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.C \text{=====} CH \end{array}$$

zukommt, schmilzt bei 143°, ist aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Ligroin und kaltem Toluol und in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Antipyrin ähnlich. Durch Behandlung mit Säureanhydriden oder -chloriden erhält man Säurederivate; das Acetylderivat schmilzt bei 114 bis 116° und das Benzoylderivat bei 162°. *Min.*

L. F. Riedel und H. Thoms, Berlin. Darstellung von p-Tolyldimethylpyrazolonsalicylat (Tolysal). Engl. Pat. Nr. 19 329 vom 27. October 1892[1]. — Zunächst stellt man durch Einwirkung von p-Tolylhydrazin auf Acetessigäther und darauf folgende Methylirung des so gewonnenen Productes p-Tolyldimethylpyrazolon dar und schmilzt dieses im Wasserbade mit Salicylsäure zusammen. Das Product wird aus Essigäther oder Alkohol umkrystallisirt. *Min.*

Benzopyrazol- oder Indazolgruppe.

C. Paal und C. Lücker. Ueber einige Derivate des 2-(n)-Phenylindazols[2]. — *2-(n)-Phenylindazol*,

$$C_6H_4\langle {N \atop CH} \rangle N.C_6H_5,$$

wird durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung glatt in *Azobenzol-o-carbonsäure*, $COOH.C_6H_4.N:N.C_6H_5$, übergeführt. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat oder verdünnter heifser Salpetersäure ist die Ausbeute geringer. — Kalte, rauchende Salpetersäure wirkt auf Phenylindazol unter Bildung zweier isomerer Mononitroverbindungen ein, welche durch Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. *α-Nitrophenylindazol*, $C_{13}H_9N_2.NO_2$, bildet goldglänzende Blättchen vom Schmelzp. 184°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Essigsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Nitroazobenzol-o-carbonsäure*, $C_{12}H_8N_2(NO_2).COOH$, welche aus verdünntem Alkohol in rothen, bei 135° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *β-Nitrophenylindazol* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben, leicht löslichen

[1] Chemikerzeit. 18, 368. — [2] Ber. 27, 47—52.

Nädelchen vom Schmelzp. 174°. — *Tribromphenylindazol*, $C_{13}H_7Br_3N_2$, entsteht als Hauptproduct beim Erhitzen des Phenylindazols mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung und bildet weifse, bei 204° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in heifsem Alkohol; sehr beständig gegen Oxydationsmittel. In der Mutterlauge der Tribromverbindung findet sich das *Monobromphenylindazol*, welches in fast farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 147° krystallisirt. — Durch Erhitzen des Phenylindazols mit rauchender Schwefelsäure auf 120 bis 130° entsteht ein Gemisch zweier isomerer Monosulfosäuren, die sich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser trennen lassen. Die in gröfserer Menge entstehende, leichter lösliche *Phenylindazol-α-sulfosäure*, $C_{13}H_9N_2.SO_3H$, krystallisirt in weifsen Nadeln und ist in Alkohol fast unlöslich. Die *β-Säure* krystallisirt aus Wasser in kleinen, weifsen Krystallkörnchen. *Salze der α-Säure:* $C_{13}H_9N_2.SO_3Na$, weifse Nadeln aus Wasser und verdünntem Alkohol; $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Ba$, farblose Blättchen oder Schuppen aus heifsem Wasser; $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$, weifse, perlmutterglänzende Blättchen aus heifsem Wasser. *Min.*

Imidazol- oder Glyoxalingruppe.

A. Ladenburg. Ueber das Methylglyoxalidin oder Lysidin [1]. — Zur Darstellung des Methylglyoxalidins destillirt man Aethylendiaminchlorhydrat mit etwa 2 Mol. essigsaurem Natron, wobei im Wesentlichen folgende Umsetzung eintritt: $C_2H_4(NH_2HCl)_2 + 2C_2H_3NaO_2 = C_4H_8N_2 + 2NaCl + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Die Base wird über ihr Chlorhydrat gereinigt und vom Aethylendiaminchlorhydrat durch Alkohol getrennt, worin das letztere so gut wie unlöslich ist. Die Base siedet bei 195 bis 198° und schmilzt bei 105°. Sie ist sehr zerfliefslich, in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether so gut wie unlöslich. Das harnsaure Salz ist etwa acht Mal leichter löslich im Wasser als harnsaures Piperazin. Das *harnsaure Lysidin* krystallisirt asymmetrisch (a:b:c = 0,48736:1:0,51207). Durch therapeutische Versuche wurde erwiesen, dafs bei Darreichung von 2 bis 3 dcg Lysidin keine störenden Wirkungen auftreten, und dafs acute sowie chronische Gicht durch Lysidin rasch geheilt werden kann. Das Chlorhydrat des Lysidins ist zerfliefslich, das Quecksilberdoppelsalz, $C_4H_8N_2HCl.3HgCl_2$, bildet weifse Prismen vom Schmelzp. 162 bis 163°, das

[1] Ber. 27, 2952—2957.

Bitartrat, $C_4H_8N_2 . C_4H_6O_6$, krystallisirt monosymmetrisch (a:b:c = 0,4588:1:0,2931). Durch Behandeln von Lysidin mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung erhält man die methylirte Base $C_5H_{10}N_2$, welche Krystalle vom Schmelzp. 90° bildet. Das Platinsalz besitzt normale Zusammensetzung. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Methylglyoxalidin und seiner Homologen. D. R.-P. Nr. 78020 vom 8. April 1894[1]. — Salzsaures Aethylendiamin wird gemischt mit Natriumacetat der Destillation unterworfen und aus dem zwischen 190 bis 220° übergehenden, noch unverändertes Aethylendiamin enthaltenden Destillat das gebildete Methylglyoxalidin z. B. mit Hülfe des salzsauren Salzes, das in Alkohol viel leichter löslich ist, als Aethylendiaminchlorhydrat, abgeschieden. Die Base ist identisch mit der von A. W. Hofmann[2]) durch Erhitzen von Diacetyläthylendiamin dargestellten Base; sie schmilzt bei 105°, siedet bei 198° und ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Das Methylglyoxalidin findet als Heilmittel Verwendung. Durch Verwendung von propionsaurem Natrium und den höheren Homologen statt des essigsauren Natriums entstehen ähnliche Basen. *Min.*

O. Kühling. Ueber die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf para-substituirte Aniline[3]. — Die Untersuchung bezweckte, das Verhalten aromatischer Aldehyde gegenüber solchen primären aromatischen Aminen, in welchen die p-Stellung zur Amidogruppe substituirt ist, unter dem Einflufs starker Säuren zu studiren. Mit den negativ substituirten Anilinen erhält man aus 3 Aldehyd- und 2 Anilin-Mol. Derivate des *Dihydroimidazols*. Z. B. entspricht die aus p-Nitranilin und Benzaldehyd erhaltene Verbindung dem folgenden Bildungsschema:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHO + NH_2(C_6H_4.NO_2) \\ C_6H_5.CHO + NH_2(C_6H_4.NO_2) \end{matrix} + CHO.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \\ \ddot{} \\ C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \end{matrix} \!\!> CH.C_6H_5 + 3\,H_2O.$$

Die durch positive Gruppen substituirten Aniline werden entweder, wie p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-phenylendiamin, unverändert wieder gewonnen oder erleiden, wie p-Toluidin, starke Verharzung. — *Dinitropentaphenyldihydroimidazol*, $C_{33}H_{24}O_4N_4$, wird aus p-Nitranilin, Benzaldehyd und Salzsäure in alkoholischer Lösung er-

[1]) Patentbl. 15, 984. — [2]) Ber. 21, 2332; JB. f. 1888, S. 975 ff. — [3]) Ber. 27, 567—572.

halten. Krystallisirt aus einem heifsen Gemenge von Alkohol und viel Eisessig in gelblich-weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 182 bis 183°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Aether. Starke Kalilauge läfst den Körper auch beim Kochen unverändert. Leicht löslich in heifser, concentrirter Salzsäure; beim Erkalten scheidet er sich unverändert wieder ab. Die Ausbeuten sind schlecht. — Aus p-Nitranilin und m-Nitrobenzaldehyd erhält man in analoger Weise ein *Pentanitropentaphenyldihydroimidazol*, $C_{33}H_{21}O_{10}N_7$, welches aus einem Gemenge von Alkohol und Eisessig in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 227 bis 228°. Eine isomere Verbindung, welche bei 290° noch nicht schmilzt, entsteht durch Einwirkung von p-Nitranilin auf p-Nitrobenzaldehyd. Sie wird aus viel siedendem Eisessig als gelblich-weifses, mikrokrystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver erhalten. — Durch Reduction der Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure entsteht *Diamidopentaphenyldihydroimidazol*, $C_{33}H_{28}N_4 + 2H_2O$. Es krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in weifsen oder schwach gelblichen, langen Nadeln, welche bei 70 bis 80° das Krystallwasser verlieren. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Der wasserfreie Körper schmilzt bei 122 bis 123°. Das Chlorhydrat bildet Nadeln. — Den vorstehend beschriebenen Imidazolderivaten ähnliche Verbindungen liegen wahrscheinlich auch in den vom Verfasser und Täuber früher erhaltenen Condensationsproducten aus α-Naphtylamin und Benzaldehyd und in den von Schiff[1]) beschriebenen Producten der Umsetzung von Benzidin bezw. Tolidin und Formaldehyd vor. *Min.*

G. Cuneo. β-Phenyl-γ-methylhydantoin[2]). — Durch Einwirkung von Phenylharnstoff auf Sarkosin hat Verfasser früher β-Methyl-γ-phenylhydantoin erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.CH_3 \\ \cdot \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} H_2N.CO \\ \cdot \\ HN.C_6H_5 \end{array} = NH_3 + H_2O + \begin{array}{l} CH_2.N(CH_3).CO \\ \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ CO\text{———————}N.C_6H_5. \end{array}$$

Auf den Rath Guareschi's hat Verfasser die Reaction zwischen Phenylglycocoll und Methylharnstoff geprüft, um eine isomere Verbindung, das β-Phenyl-γ-methylhydantoin, zu erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.C_6H_5 \\ \cdot \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} H_2N.CO \\ \cdot \\ HN.CH_3 \end{array} = NH_3 + H_2O + \begin{array}{l} CH_2.N(C_6H_5).CO \\ \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ CO\text{———————}N.CH_3. \end{array}$$

[1]) Ber. 25, 1936; JB. f. 1892, S. 1196. — [2]) Ann. chim. farm. 20, 155—160.

Beide Substanzen können aber auch nach den folgenden Gleichungen wirken und dadurch β-Phenylhydantoin erzeugen:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.C_6H_5 \\ \cdot \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} H_2N.CO \\ \quad\quad \cdot \\ CH_3.NH \end{array} = NH_3 + CH_3.OH + \begin{array}{l} CH_2.N(C_6H_5).CO \\ \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ CO\text{———}NH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.C_6H_5 \\ \cdot \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3.NH.CO \\ \cdot \qquad\quad \cdot \\ \qquad H_2N \end{array} = NH_2CH_3 + H_2O + \begin{array}{l} CH_2.N(C_6H_5).CO \\ \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ CO\text{———}NH. \end{array}$$

In der That finden sich unter den Producten der Reaction fast gleiche Mengen beider Substanzen. Zur Ausführung der Reaction erhitzt man äquimolekulare Mengen Phenylglycocoll und Methylharnstoff in einem Schwefelsäurebade. Schon bei 122° beginnt die Entwickelung von Ammoniak und Wasserdämpfen. Nach einstündigem Erhitzen läfst man erkalten und behandelt die Masse mit Alkohol. Die Trennung der beiden oben genannten Producte ist nicht ganz leicht und nur durch systematische Krystallisationen aus Alkohol zu erreichen. Das *β-Phenyl-γ-Methylhydantoin* bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 177°. Sie lösen sich leicht in Kalilauge und werden durch Säure unverändert daraus gefällt. Kocht man aber mit concentrirter Kalilauge, so erfolgt eine tiefer gehende Spaltung, wobei sich Phenylglycocoll und Methylamin bilden: $C_{10}H_{10}O_2N_2 + 2H_2O = C_8H_9O_2N + CO_2 + CH_3.NH_2$. Durch Einwirkung von Brom auf Phenylmethylhydantoin erhält man das *Monobromphenylmethylhydantoin*, $C_{10}H_9O_2N_2Br$, in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 236°. Das *Phenylhydantoin*, das bei der Reaction ebenfalls sich bildet, ist identisch mit dem von Schwebel[1]) schon beschriebenen β-Phenylhydantoin. Wie aus den oben gegebenen Gleichungen hervorgeht, kann das Phenylhydantoin aus dem Phenylglycocoll und Methylharnstoff entweder so entstehen, dafs Methyl als $CH_3.OH$, oder so, dafs Methyl als $CH_3.NH_2$ austritt. Verfasser hat sich überzeugt, dafs der letzte Fall eintritt, dafs sich also bei der Reaction Methylamin bildet.

Min.

L. Balbiano. Ueber eine Platinverbindung des Glyoxalins[2]). — Es wurde die Verbindung $(C_3H_3N_2H)_2PtCl_4$ nach zwei verschiedenen Methoden erhalten, auf nassem Wege durch Kochen einer wässerigen Lösung von Natriumchloroplatinat mit Glyoxalin und auf trockenem Wege durch Erhitzen des krystallisirten Glyoxalinchloroplatinats. Das Glyoxalin verhält sich demnach wie das Pyridin bei der Anderson'schen Reaction, es unterscheidet

[1]) Ber. 10, 2048; JB. f. 1877, S. 760. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 101—104.

sich von dem isomeren Pyrazol, dessen Chloroplatinat in der Hitze 4 Mol. Salzsäure verliert. Das eigenthümliche Verhalten des Pyrazols scheint also mit dem Vorhandensein von zwei direct mit einander verbundenen Stickstoffatomen im Kern in Zusammenhang zu stehen. ***Mio.***

Francis R. Japp und W. B. Davidson. **Einwirkung von 1,2-Diketonen auf primäre Amine der allgemeinen Formel R'.CH$_2$.NH$_2$. Zweite Mittheilung[1]).** — In ähnlicher Weise wie Benzil und Benzylamin reagiren auch Benzil und Aethylamin nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ \quad\cdot \\ C_6H_5.CO \end{array} + 2C_2H_5NH_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C.N(C_2H_5) \\ \qquad\cdot\cdot \\ C_6H_5.C\text{———}N \end{array} \!\!> C.CH_3 + 2H_2O + H_2.$$

Es entsteht hierbei *N-Aethyldiphenyl-μ-methylimidazol*, welches glänzende Prismen vom Schmelzp. 125,5° bildet. Bei Gegenwart von Zinkchlorid scheint gleichzeitig ein Chlorid einer quaternären Base, ebenso wie bei der Benzylaminreaction zu entstehen; dasselbe wurde aber nicht rein dargestellt. Die Constitution des Imidazols wurde bewiesen, indem dieselbe Verbindung durch die Einwirkung von Aethyljodid auf Diphenyl-μ-methylimidazol dargestellt wurde. Mit Jodäthyl vereinigt es sich zu einem bei 163° schmelzenden quaternären Jodid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.N.J(C_2H_5)_2 \\ \qquad\cdot\cdot \\ C_6H_5.C\text{————}N \end{array} \!\!> C.CH_3.$$

Durch die Einwirkung von Methylamin auf Phenanthrenchinon glaubten Zincke und Hof, eine Base der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ erhalten zu haben. Die Verbindung hat aber die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ und hat die Constitution des *N-Methyldiphenylenimidazols*,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C.N(CH_3) \\ \;\cdot \qquad\cdot\cdot \\ C_6H_4.C\text{———}N \end{array} \!\!> CH;$$

sie schmilzt bei 188°. Phenanthrenchinon und Benzylamin liefern *Diphenylen-μ-phenyloxazol* nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ \;\cdot \qquad\cdot \\ C_6H_4.CO \end{array} + C_6H_5.CH_2.NH_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.C\text{—}O \\ \;\cdot \qquad\cdot \\ C_6H_4.C\text{—}N \end{array} \!\!> C.C_6H_5 + H_2O + H_2.$$

Gleichzeitig entsteht eine wenig lösliche, schwer schmelzende Verbindung der wahrscheinlichen Formel $C_{28}H_{17}ON$, welche schwer zu reinigen ist. ***Min.***

---

[1]) Chem. News 70, 302.

Francis R. Japp und W. B. Davidson. Einwirkung von Benzil auf Benzylamin in Gegenwart von Zinkchlorid[1]). (Vorläufige Mittheilung.) — Erhitzt man Benzil mit Benzylamin und Zinkchlorid auf 100°, so erhält man ein Product, aus dem folgende Verbindungen isolirt wurden: *Tetraphenylazin*, $C_{28}H_{20}N_2$, vom Schmelzp. 246°; eine bei 164° schmelzende Verbindung der Formel $C_{28}H_{22}N_2$ und eine Doppelverbindung eines organischen Chlorids mit Zinkchlorid, welche sich aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in glänzenden Krystallen ausscheidet und die Zusammensetzung $(C_{35}H_{29}N_2Cl)_2ZnCl_2 . 3(C_2H_5)_2O$ besitzt. Letztere Verbindung verliert an der Luft den Aether und das vom Zinkchlorid getrennte Chlorid, $C_{35}H_{29}N_2Cl$, bildet Prismen, die, schnell erhitzt, bei 253° schmelzen. Die Verbindung $C_{28}H_{22}N_2$ ist ein tertiäres Amin und verbindet sich mit Benzylchlorid zu dem quaternären Ammoniumchlorid, $C_{35}H_{29}N_2Cl$. Die Ansicht, dafs diese beiden Verbindungen *Benzylderivate des Lophins* seien, wurde bestätigt, da beim Erhitzen von Lophin mit Benzylchlorid dieselben zwei Verbindungen entstanden. Der Körper $C_{28}H_{22}N_2$ ist daher *Benzyllophin* der Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_7H_7) \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5.C \text{———} N \end{matrix} \!\!\gt C.C_6H_5$$

und das Chlorid $C_{35}H_{29}N_2Cl$ ist *Dibenzyllophiniumchlorid* und entspricht dem Diäthyllophiniumjodid von Kühn. Die beiden Verbindungen entstehen nach den Formeln: $C_{14}H_{10}O_2 + 2C_6H_5.CH_2.NH_2 = C_{28}H_{22}N_2 + 2H_2O + H_2$; $2C_{14}H_{10}O_2 + 6C_6H_5.CH_2.NH_2 + ZnCl_2 = 2C_{35}H_{29}N_2Cl + 2NH_3 + Zn(OH)_2 + 2H_2O + 2H_2$. Die Verbindungen geben die Platinchloriddoppelsalze $(C_{28}H_{22}N_2HCl)_2PtCl_4$ und $(C_{35}H_{29}N_2Cl)_2PtCl_4$. *Min.*

O. Hinsberg und Fr. Funcke. Ueber die Aldehydinreaction[2]). — Bei der Einwirkung einwerthiger Aldehyde auf aromatische o-Diamine entstehen Phenylenamidine oder alkylirte Phenylenamidine (nach Ladenburg Aldehydine). Den Verfassern ist es jetzt gelungen, die Einwirkung einiger Aldehyde auf o-Phenylendiamin in ihrer ersten Phase festzuhalten. *Acetaldehydin*, $C_6H_4 < \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ N \text{=====} \end{matrix} > C.CH_3$, aus o-Phenylendiamin und Acetaldehyd, bildet ein farbloses Oel. Siedep. 257° bei 60 mm Druck. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Solventien. Das *Jodhydrat*, $C_{10}H_{12}N_2.HJ + H_2O$, farblose Nadeln,

[1]) Chem. News 69, 118. — [2]) Ber. 27, 2187—2193.

schmilzt bei 159,5 bis 160°, das *Nitrat*, $C_{10}H_{12}N_2 . HNO_3$, krystallisirt in farblosen Nadeln. Acetaldehydin entsteht auch durch Erhitzen von Monoäthyl-o-phenylendiamin mit Eisessig im Rohr auf 170°. — *Aethenylphenylenamidin*, $C_6H_4<{N \atop NH}>C.CH_3$, entsteht aus o-Phenylendiamin und Acetaldehyd neben Acetaldehydin und schmilzt bei 175°. — Aus Propylaldehyd und o-Phenylendiamin erhält man Propylaldehydin und Propenylphenylenamidin. *Propylaldehydin*, $C_6H_4<{N(C_3H_7) \atop N}>C.C_2H_5$, ist ein hellgelbes Oel von stechend bitterem Geschmack. Das *Jodhydrat*, $C_{12}H_{16}N_2 . HJ + H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 129°. *Propenylphenylenamidin*, $C_6H_4<{N \atop NH}>C.C_2H_5$, schmilzt bei 177 bis 178° und entsteht auch aus o-Phenylendiamin durch Erhitzen mit Propionsäure auf 170°. — *Nitrobenzyliden-o-phenylendiamin*, o-$H_2N.C_6H_4.N:CH.C_6H_4NO_2$-p, wird erhalten, wenn man o-Phenylendiamin (1 Mol.) und p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) in kalter alkoholischer Lösung zusammenbringt. Krystallisirt aus Chloroform in rothen, metallglänzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol sind. Zersetzt sich gegen 134°. — *Dinitrodibenzyliden-o-phenylendiamin*, $C_6H_4(N:CH.C_6H_4NO_2)_2$, entsteht, wenn man o-Phenylendiamin mit überschüssigem p-Nitrobenzaldehyd oder wenn man p-Nitrobenzylidenphenylendiamin mit einem zweiten Molekül p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung behandelt. Hellgelbe Nadeln aus Chloroform. Schmelzp. 222°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Chloroform und Nitrobenzol. — *p-Nitrobenzenylphenylenamidin*, $C_6H_4<{N \atop NH}>C.C_6H_4NO_2$, entsteht beim Erwärmen von Mononitrobenzylidenphenylendiamin mit Eisessig. Bildet sich auch beim Kochen des Dinitrodibenzyliden-o-phenylendiamins mit Eisessig; hierbei entsteht als zweites Product die Aldehydinbase. Das Amidin krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen, aus Nitrobenzol in kurzen Säulen vom Schmelzp. 322°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol. *Dinitrobenzaldehydin*,

$$C_6H_4<{N{=}C.C_6H_4NO_2\text{-p} \atop N.CH_2.C_6H_4NO_2\text{-p}},$$

krystallisirt aus Nitrobenzol in schiefen, sechsseitigen Platten von schwach gelber Farbe. Schmelzp. 212,5°. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol. — m-Nitrobenzaldehyd reagirt

mit o-Diaminen ganz analog der isomeren p-Verbindung, nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der Parareihe. Auch der Traubenzucker bildet mit o-Toluylendiamin ein analoges Condensationsproduct. *Min.*

Alfred Gallinek in Berlin. Verfahren zur Darstellung von m-Diamidodibenzimidazol. D. R.-P. Nr. 74058 vom 4. Februar 1892 [1]). — Durch Reduction der Tetranitrosubstitutionsproducte der Oxalylverbindungen der Amine mit den gebräuchlichen Reductionsmitteln gewinnt man Diamidoverbindungen der Dibenzimidazole von der Zusammensetzung:

$$NH_2 . C_6H_3 < {N \atop NH} > C - C < {N \atop NH} > C_6H_3 . NH_2.$$

Diese Diamine zeigen die werthvolle Eigenschaft, nach dem Diazotiren und Combiniren substantive Baumwollfarbstoffe zu liefern. Es werden z. B. 4 Thle. Tetranitrooxanilid mit 14 Thln. Zinn und 50 Thln. 25 proc. Salzsäure behandelt; die Base wird als schwefelsaures Salz abgeschieden. Die Lösungen der gelbgefärbten Salze scheiden die Base auf Zusatz von Alkali ab; die alkoholischen Lösungen der freien Base fluoresciren grün. *Min.*

Otto Fischer. Zur Kenntnifs der Orthodiamine. III [2]). — Ueber β-Phenyl-o-naphtylendiamin (bearbeitet von A. Stoye). Durch Behandeln des Diamins mit Phosgen in Benzollösung entsteht *β-Phenylnaphtylenharnstoff*, $C_{17}H_{12}ON_2$; farblose Prismen, aus Alkohol, vom Schmelzp. 238°, schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. *N-Phenylnaphtimidazol-β-phenyl-o-carbonsäure*, $C_{24}H_{16}O_2N_2$, entsteht durch Erhitzen des Diamins mit Phtalsäureanhydrid auf 150°. Farblose Prismen vom Schmelzp. 260°, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Aether, Ligroin. Das Kalksalz $C_{48}H_{30}O_4N_4Ca$, und das Hydrochlorat krystallisiren in Nadeln, das Pikrat, hellgelbe Prismen, verpufft bei 260°. *N-Phenylnaphtimidazol-β-propionsäure*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$, bildet sich durch Erhitzen des Diamins mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140°. Röthliche, tafelförmige Krystalle, aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzp. 180 bis 181°. Die Benzollösung fluorescirt blau. Das Hydrochlorat und das Pikrat krystallisiren in Nadeln; das Silbersalz bildet einen weifsen, pulverigen Niederschlag. *Condensationsproducte des α-Aethyl-β-phenylnaphtylendiamins.* Der *Sulfoharnstoff*, $C_{19}H_{16}N_2S$, bildet weifse Prismen vom Schmelzp. über 300°. Durch Kochen des Diamins mit wasserfreier Ameisensäure und Chlorzink entsteht ein Naphtimidazolderivat von der Formel

---

[1]) Patentbl. 15, 418. — [2]) Ber. 27, 2773—2781.

$C_{19}H_{18}ON_2$, welches aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 161° krystallisirt und ein Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{18}ON_2HCl)_2PtCl_4$, braungelbe Nadeln, bildet. Diese Formylverbindung bildet sich auch beim Erwärmen von α-Aethyl-β-phenylnaphtylendiamin mit Chloral oder mit technischem Formaldehyd in methylalkoholischer Lösung. — *Ueber p-Tolylnaphtylendiamin* (bearbeitet von H. Fritzweiler). Diese Base, $C_{17}H_{16}N_2$, krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 146 bis 147°. Durch Destillation der Base mit Bleioxyd entsteht ein Tolunaphtazin, citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 169°, welches mit dem von O. N. Witt[1]) auf anderem Wege erhaltenen Product identisch ist. Durch Kochen des Tolylnaphtylendiamins mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung entsteht *N-p-Tolylnaphtimidazol*, $C_{18}H_{16}N_2$, welches aus Benzol in weifsen Prismen vom Schmelzp. ca. 200° krystallisirt. *Symmetrisches Aethyl-p-tolyl-o-naphtylendiamin*, $C_{19}H_{20}N_2$, entsteht aus Tolylnaphtylendiamin durch Erhitzen mit Bromäthyl und absolutem Alkohol unter Rückflufs bei 15 cm Ueberdruck. Farblose Nadeln, aus Alkohol, vom Schmelzp. 68°. Das Mononitrosamin bildet gelbe Tafeln vom Schmelzp. 138°. *α-N-Aethyl-β-N-p-Tolyldihydronaphtimidazol*, $C_{20}H_{20}N_2$, entsteht durch Eingiefsen von Formaldehyd in die siedende alkoholische Lösung der Base und krystallisirt aus Alkohol-Benzol in weifsen Prismen vom Schmelzp. 175 bis 178°. Schwer löslich in Aether und in Ligroin, leichter in Chloroform, Alkohol, Benzol. *α-Benzyl-β-tolylnaphtylendiamin*, $C_{24}H_{22}N_2$, aus p-Tolyl-o-naphtylendiamin durch Kochen mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 157°, ist in den meisten üblichen Mitteln leicht löslich und zeigt blaue Fluorescenz. Das Chlorhydrat, weifse Blättchen aus Alkohol, schmilzt bei 204°. *Aethylbenzyltolylnaphtylendiamin*, $C_{26}H_{24}ON_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 162°. *α-N-Benzyl-β-N-tolyldihydronaphtimidazol*, $C_{25}H_{22}N_2$, entsteht aus der Benzylbase und Formaldehyd in alkoholischer Lösung. Weifse Prismen, aus verdünntem Alkohol, vom Schmelzp. 125°, leicht löslich in Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. — *Ueber o-Amido-p-ditolylamin* (bearbeitet von O. Jonas). Bildet mit Benzaldehyd ein Condensationsproduct, welches unter Verlust von 2 H-Atomen in die von E. Lellmann[2]) dargestellte Anhydrobase vom Schmelzp.

---

[1]) Ber. 20, 578; JB. f. 1887, S. 1128 ff. — [2]) Siehe Otto Fischer, Ber. 25, 2826 u. Lellmann, Ber. 15, 832; JB. f. 1892, S. 1142 ff.

165 bis 166° übergeht. Dieselbe Anhydrobase entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Amidoditolylamin bei 100°. Aus o-Amidoditolylamin und Phtalsäureanhydrid in alkoholischer Lösung entsteht ein Körper von der Formel $C_{22}H_{18}O_2N_2$, farblose Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 173°. Aus o-Amidoditolylamin und Bernsteinsäureanhydrid bei 140° erhält man den Körper $C_{18}H_{18}O_2N_2$, weifse Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 228°. Bei der Oxydation des o-Amidoditolylamins mit Bleioxyd entsteht die *Base* $C_{14}H_{12}N_2$, welche aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 156° krystallisirt. Der Vorgang ist analog der Bildung von Phenazin aus o-Amidodiphenylamin. *Min.*

Isoxazolgruppe.

R. v. Rothenburg. Cyanacetophenon und Hydroxylamin [1]. — Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanacetophenon erhielt A. Obrégia [2] eine Substanz, $C_9H_8ON_2$, der er die Constitution eines (3)-Phenylpyrazolons,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=}C.C_6H_5 \\ HN.CO.CH_2, \end{array}$$

zuschrieb. Der Körper ist in kalten Alkalien und Ammoniak unlöslich und liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren Cyanacetophenon und unter gewissen Bedingungen 3-Phenyloxazolon. Nach Verfasser kann der Substanz weder die von Obrégia angegebene Constitution noch überhaupt eine solche als Pyrazolonderivat zukommen, weil die Pyrazolone in kalten Alkalien und Ammoniak leicht löslich, und gegen concentrirte Salzsäure bei 200° beständig sind. Dem Verfasser scheint das Verhalten der Substanz in bestem Einklang mit dem eines *(3)-Phenyl-(3)-imidooxazolins*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=}C.C_6H_5 \\ O.C(NH).CH_2, \end{array}$$

zu stehen, das auch durch die tautomere eines *(3)-Phenyl-(5)-amidooxazols*,

$$\begin{array}{l} N{=\!=\!=}C.C_6H_5 \\ O.C(NH_2):CH, \end{array}$$

ersetzt werden kann. *Min.*

---

[1] Ber. 27, 1095—1096. — [2] Ann. Chem. 266, 331; JB. f. 1891, S. 1488.

E. von Meyer. Notiz über Phenylisoxazolonimid [1]). — Das von von Rothenburg aus Cyanacetophenon und Hydroxylamin dargestellte Phenylisoxazolonimid hat schon Burns [2]), ein Schüler des Verfassers, auf ähnlichem Wege dargestellt und in der gleichen Weise gedeutet. Die glatte Umwandlung in das Phenylisoxazolon diente als Beweis. Auch auf die Möglichkeit, dafs die Verbindung als tautomeres Phenylamidoisoxazol reagire, wurde hingewiesen. *Min.*

R. von Rothenburg. Ueber Phenylisoxazolonimid [3]). — Verfasser erkennt an, dafs bereits vor ihm P. S. Burns [4]) die richtige Deutung der Constitution des Phenylisoxazolonimids von Obrégia gegeben habe. *Min.*

A. Angeli. Ueber die Substanzen, die den Ring $C_nN_2O_2$ enthalten [5]). — Die vom Verfasser eingehend studirten Peroxyde der Glyoxime, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten, werden mit anderen Verbindungen verglichen, in welchen die Gruppe $C_3N_2O_2$ und $C_4N_2O_2$ vorhanden ist. Es giebt nur eine Verbindung, welche die Gruppe $C_3N_2O_2$ enthält, und zwar das Peroxyd des Diisonitrosoacetondicarbonsäureäthylesters; die Gruppe $C_4N_2O_2$ kommt dagegen in den Peroxyden der Chinondioxime vor. Die Darstellung der drei Classen von Verbindungen ist im Wesentlichen die gleiche, die Beständigkeit dagegen nicht. Am beständigsten ist der Ring $C_2N_2O_2$, welcher manchmal der Oxydation widersteht, während der damit gebundene aromatische Kern verbrannt wird. Bei der Reduction liefern die die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltenden Körper entweder die Glyoxime oder deren Anhydride (Furazanabkömmlinge). Das Peroxyd, $C_3N_2O_3(CO_2C_2H_5)_2$, ist gegenüber concentrirter Salpetersäure ganz beständig, es wird aber leichter reducirt als die Verbindung der ersten Art. Die Peroxyde der p-Chinondioxime regeneriren durch Reductionsmittel leicht die Dioxime, durch oxydirende Agentien werden sie in Nitroverbindungen übergeführt. Das Verhalten der Glyoximperoxyde gegen alkoholisches Kali, wobei Isonitrosooxazole entstehen,

```
R—C———C—R          R—C—C(NOH)—CH2
  ‖    ‖      →      ‖          |
  N—O—O—N            N ———————— O
```

ähnelt nach dem Verfasser dem Verhalten des Peroxyds des Diisonitrosoacetondicarbonsäureäther gegenüber demselben Reagens. Die Bildung des Körpers

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 504. — [2]) Daselbst [2] 47, 123; JB. f. 1893, S. 1008. — [3]) J. pr. Chem. [2] 50, 231. — [4]) Daselbst [2] 47, 123; JB. f. 1893, S. 1008. — [5]) Gazz. chim. ital. 24, II, 59—67.

$$C_2H_5CO_2-\underset{\|}{C}-C(OH)=\underset{|}{C}-CO_2C_2H_5 \quad (N \text{———} O)$$

wird durch folgende Umwandlungen erklärt:

$$\begin{array}{c}-C-CO-C-\\ \| \quad\quad \| \\ N-O-O-N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}-C-CO-C-\\ \| \quad\quad \| \\ NOH \quad NOOH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}-C-CO-CH\\ \| \quad\quad | \\ NOH \quad NO_2\end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c}-C-CO-CH-\\ \| \quad\quad | \\ N\text{———}O\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}-C-C(OH)=C-\\ \| \quad\quad | \\ N\text{———}O\end{array}$$

Die Abspaltung einer Nitrogruppe mit dem Wasserstoff einer Oximgruppe hat nichts Befremdliches; V. Meyer hat in der That beobachtet, dafs das Oxim des o-Nitrobenzophenons durch Alkali salpetrige Säure unter Bildung von Phenylindoxazen abspaltet. In analoger Weise wird auch eine Umwandlung des Dioxims des Dibenzoylfurazans, welche Verfasser beobachtet hat[1]), erklärt.

Mio.

G. Malagnini. Einwirkung von salpetriger Säure auf Isomethyleugenol[2]). — In früheren Arbeiten hatte Angeli gefunden, dafs bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf eine essigsaure Lösung von Isomethyleugenol ein Glyoximperoxyd, $(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_3H_3N_2O_2$, entsteht; ferner, dafs die Verbindungen, welche eine Propenylkette enthalten, Nitrosite von der allgemeinen Formel $R . C_3H_5N_2O_3$ liefern, die im Vergleich mit den entsprechenden Glyoximperoxyden die Elemente des Wassers mehr enthalten. Verfasser hat bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Auflösung von Isomethyleugenol in Petroleumäther zuerst ein Nitrosit, $(CH_3O)_2C_6H_3 . C_3H_5N_2O_3$, erhalten, welches beim Erhitzen mit Alkohol das früher von Angeli dargestellte Glyoximperoxyd giebt. Wie die Glyoximperoxyde des Isosafrols und des Anethols ist auch es im Stande, ein Monobrom- und ein Mononitroderivat zu liefern, welche das Brom, resp. die Nitrogruppe in dem aromatischen Kern enthalten. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali geht das Glyoximperoxyd des Isomethyleugenols in ein Isomeres über, welchem wahrscheinlich die Structurformel

$$(CH_3O)_2C_6H_3-\underset{\|}{C}-C(NOH)-\underset{|}{CH_2} \quad (N\text{———}O)$$

zukommt. Wie aus dem Glyoximperoxyd des Isosafrols wird auch aus demjenigen des Isomethyleugenols durch Zinn und Salzsäure

---

[1]) Ber. 26, 529; JB. f. 1893, S. 1499. — [2]) Gazz. chim. ital. 24, II, 1—20.

ein Furazanabkömmling erhalten, während durch Zink und die genau berechnete Menge Essigsäure ein Dioxim (α) entsteht. Wird letzteres über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entsteht ein zweites Dioxim (β), welches mit dem ersteren raumisomer ist. *Das Peroxyd des Diisonitrosoisomethyleugenols*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, Schmelzp. 118°, wurde schon von Angeli[1]) beschrieben. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und fällt unverändert durch Wasser aus. Es ist in Kalilauge unlöslich. Sein *Nitroderivat*, $C_{11}H_{11}O_6N_3$, erhält man durch Lösen unter Abkühlung in concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Feine, seideglänzende, strohgelbe Krystalle, Schmelzp. 189°. Das *Bromderivat*, $C_{11}H_{11}O_4N_2Br$, wurde durch Einwirkung von Brom auf eine bei etwa 70° erhitzte Lösung des Peroxyds in Eisessig und Giefsen der Reactionsmasse in Wasser erhalten. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schmilzt es bei 133°. Erhitzt man gelind während kurzer Zeit eine alkoholische Lösung des Peroxyds mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, so wird die zuerst gelbe Lösung röthlich; man giefst alsdann in Wasser und säuert die event. filtrirte Lösung mit Essigsäure an. Die so ausfallende Substanz wird zuerst aus Essigäther, dann aus Benzol umkrystallisirt; sie ist weifs und schmilzt bei 171 bis 172°. Die Constitutionsformel derselben ist oben angegeben worden; mit dieser steht die Löslichkeit in wässeriger Kalilauge und die Bildung eines Acetylderivats in bestem Einklang. Das Acetylderivat, $C_{13}H_{14}O_5N_2$, wurde durch Essigsäureanhydrid erhalten und schmolz bei 115°. Wie gesagt, geht das Peroxyd des Diisonitrosoisoeugenols durch Zinn und Salzsäure in ein Furazanderivat, $C_{11}H_{12}O_3N_2$, Schmelzp. 75°, über. Zu der Suspension des Peroxyds in concentrirter Salzsäure fügt man Zinn hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade; nach einer gewissen Zeit hat man am Boden des Gefäfses eine geschmolzene ölige Masse, die nach dem Verdünnen mit vielem Wasser fest und weifs wird. Behufs Entfernung des unveränderten Peroxyds wird sie mit alkoholischem Kali erwärmt, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder abgeschieden und endlich aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Wendet man als Reductionsmittel Zink und die genau berechnete Menge Essigsäure an, so geht die Reaction nur bis zur Bildung des Dioxims vor sich. Die Reduction wird in alkoholischer Lösung bei mäfsiger Wärme vorgenommen; darauf verdunstet man den Alkohol im Vacuum, behandelt die zurückbleibende Flüssigkeit zu-

[1]) Gazz. chim. ital. 22, II, 337; JB. f. 1892, S. 1091.

erst mit schwach angesäuertem Wasser und dann mit viel Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Dioxim ab, welches durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroleumäther gereinigt wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 112°. Wie das γ-Benzildioxim von V. Meyer, krystallisirt die neue Verbindung mit 1 Mol. Wasser, $C_{11}H_{14}O_4N_2 + H_2O$. Ihre Configuration wird durch die Raumformel

$$\begin{array}{l} (CH_3O)_2—C_6H_3—C—\text{———}—C—CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N—OH \quad HO—N \end{array}$$

versinnlicht. Durch Essigsäureanhydrid wird ein entsprechendes, bei 98° schmelzendes Diacetat, $C_{15}H_{18}O_6N_2$, erhalten, welches durch Alkalilauge nicht zu dem Dioxim, sondern zu seinem Anhydrid, dem oben erwähnten Furazanderivat, verseift wird. Erhitzt man dieses sogenannte α-Dioxim einige Zeit lang ein wenig über seinen Schmelzpunkt (112°), so erstarrt die geschmolzene Masse wieder. Die neue Substanz, β-Dioxim genannt, wird aus Essigäther umkrystallisirt und schmilzt alsdann bei 196°. Sein Diacetylderivat schmilzt bei 105° und geht beim Erwärmen mit Kali wieder in das β-Dioxim über. In diesem Dioxim wäre die eine der Hydroxylgruppen der anderen abgewendet und zwar hätte diejenige Hydroxylgruppe, welche sich neben dem aromatischen Rest befindet, seine Configuration geändert. Beide Dioxime werden durch Ferricyankalium in das Peroxyd übergeführt, wie manche anderen raumisomeren Glyoxime zu thun pflegen. Um das Nitrosit des Isomethyleugenols, $C_{11}H_{14}O_5N_2 = C_{11}H_{14}O_2 . N_2O_3$, darzustellen, löst man das Isomethyleugenol in Petroleumäther und gießt diese Lösung auf eine Lösung von Natriumnitrit mittlerer Concentration. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich zwischen den beiden Schichten ein dichtes Oel, welches aufgehoben und mit einer Mischung von Alkohol und Aether behandelt wird. Beim Stehen scheidet sich ein weißes Pulver ab, das auf dem Filter mit wenig Wasser, dann durch etwas kalten Alkohol und Aether gewaschen wird. Es schmilzt bei 107° unter Entwickelung rother Dämpfe. Die Substanz ist in den letzt erwähnten Lösungsmitteln in der Kälte so gut wie unlöslich; in der Wärme tritt Zersetzung ein. Wird sie z. B. aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, so erhält man schließlich das bei 118° schmelzende Peroxyd. *Mio.*

Benzisoxazol- oder Indoxazenverbindungen.

Arthur Heidenreich. Ueber Indoxazene [1]. — Cathcart und V. Meyer [2] machten die Beobachtung, dafs die in o-Stellung substituirten Brombenzophenone beim Behandeln mit alkalischer Hydroxylaminlösung unter HBr-Abspaltung Indoxazene liefern. Verfasser stellte homologe und analoge Ketone dar und suchte deren Oxime zu entbromen, wobei, wie zu erwarten war, nur das in o-Stellung befindliche Bromatom abgespalten wurde. — *o-Bromphenyltolylketon*, $C_{14}H_{11}OBr$, aus o-Brombenzoylchlorid, Chloraluminium und Toluol, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 92 bis 93°. *o-Bromphenyltolylketoxim*, $C_{14}H_{12}ONBr$, schmilzt bei 138 bis 140°. — *Tolylindoxazen*,

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C.C_6H_4.CH_3\\ O\end{matrix}\rangle N,$$

bildet sich aus o-Bromphenyltolylketoxim durch Erhitzen mit Natriumäthylat im Rohr auf 100°. Weifse Nadeln, aus Alkohol. Schmelzp. 81 bis 82°. Siedep. 344 bis 346°. *Dinitrotolylindoxazon*, $C_{14}H_9O_5N_3$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 187°. — *Bibrombenzophenon*, $C_{13}H_8OBr_2$, entsteht aus o-Brombenzoylchlorid, Brombenzol und Aluminiumchlorid in CS_2-Lösung. Krystalle, aus Alkohol, vom Schmelzp. 51 bis 52°. Das *Oxim*, $C_{13}H_9ONBr_2$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 140 bis 142°. — *Parabromphenylindoxazen*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4Br)\\ O\end{matrix}>N$, mit Natriumäthylat dargestellt, bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133°. — *Aethoxyl-o-Brombenzophenon*, $C_{15}H_{13}O_2Br$, aus o-Brombenzoylchlorid, Phenetol und Aluminiumchlorid, bildet schwach grünliche Krystalle vom Schmelzp. 79°. *Aethoxyl-o-brombenzophenonoxim*, $C_{15}H_{14}O_2NBr$, Krystalle aus Alkohol, schmilzt bei 161 bis 163°. — *Aethoxylphenylindoxazen*, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_4.O.C_2H_5)\\ O\end{matrix}>N$, krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen Säulchen vom Schmelzp. 59 bis 61°. — *Methoxyl-o-Brombenzophenon*, $C_{14}H_{11}O_2Br$, aus Anisol bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 95 bis 95,5°. — *Methoxyl-o-brombenzophenonoxim*, $C_{14}H_{12}O_2NBr$, wurde nicht völlig rein erhalten. — *Methoxylphenylindoxazen*, $C_{14}H_{11}O_2N$, seideglänzende Krystalle aus Alkohol, schmilzt bei 100 bis 101°. —

[1] Ber. 27, 1452—1456. — [2] Ber. 25, 1498 JB. f. 1892, S. 1353.

Die Versuche, die Reaction der Indoxazenbildung auf die Thiophen- und Naphtalinreihe auszudehnen, lieferten ein negatives Resultat. *Min.*

Paul Cohn. Ueber einige Derivate des Phenylindoxazens [1]). — *Phenylindoxazendisulfosäure*, $C_{13}H_9O_7NS_2$, bildet sich durch Einwirkung von ca. 40 Proc. SO_3 haltiger Schwefelsäure auf Phenylindoxazen und wird aus Alkohol durch Aether in weifsen Krystallen gefällt. Das Baryumsalz, $C_{13}H_7O_7NS_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weifsen Blättchen, das Bleisalz ebenfalls in Blättchen, das Natriumsalz in feinen Nädelchen, das Kalisalz, $C_{13}H_7O_7NS_2K_2 + H_2O$, in farblosen Prismen, das Silbersalz bildet einen krystallinischen Niederschlag und ist sehr unbeständig. — *Dibromphenylindoxazen*, $C_{13}H_7ONBr_2$, bildet weifse Krystallnadeln vom Schmelzp. 148 bis 149° und ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Aether sehr leicht löslich. — Durch Einwirkung schmelzenden Alkalis auf phenylindoxazendisulfosaures Natrium entsteht ein krystallinischer Körper vom Schmelzp. 189°. — Durch Reduction des Phenylindoxazens mit Natrium und Alkohol entsteht eine Base von der Formel $C_{13}H_{13}ON$, vermuthlich *o-Kresolphenylamin*, $C_6H_4(OH).CH(NH_2).C_6H_5$. Die Base scheidet sich aus Alkohol in farblosen Krystallen aus, schmilzt bei 102 bis 103°, ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, weniger gut in Alkohol und löst sich sowohl in Säuren wie in verdünnten Laugen. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}ON.HCl$, bildet Prismen vom Schmelzp. 194 bis 196°, das Chloroplatinat spitze Nadeln, die Natriumverbindung, $C_{13}H_{12}ONNa + 2H_2O$, feine, filzartige Nädelchen, das Jodhydrat, $C_{13}H_{13}ON.HJ$, feine, seidenglänzende Nädelchen, das Sulfat feine, zu Sternen sich gruppirende Nadeln, das Nitrat, $C_{13}H_{13}ON.HNO_3 + H_2O$, grofse Würfel vom Schmelzp. 98°, das Oxalat, $C_{13}H_{13}ON.C_2H_2O_4$ (Schmelzp. 214°), einen weifsen Niederschlag, das Pikrat gelbe Krystalle, das Tartrat, $(C_{13}H_{13}ON)_2C_4H_6O_6$, kleine Prismen vom Schmelzp. 245 bis 250°. Die *Dibenzoylverbindung*, $C_{27}H_{21}O_3N$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 176°. Die *Monobenzoylverbindung*, $C_{20}H_{17}O_2N$, entsteht durch partielle Verseifung des Dibenzoats und bildet weifse Kryställchen, aus Eisessig, vom Schmelzp. 208°. *Min.*

[1]) Monatsh. Chem. 15, 645—664.

Oxazolgruppe.

P. Rehländer. Ueber einige Oxazoline und Thiazoline der Anissäurereihe [1]). — Bromalkylirte Anisamide erhält man durch Behandeln von Bromalkylamin mit Anisylchlorid und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. *β-Bromäthylanisamid*, $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2Br$, aus β-Bromäthylamin, krystallisirt aus Benzol oder Essigester in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 162°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Essigester und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. — *γ-Brompropylanisamid*, $CH_3.O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2Br$, aus γ-Brompropylamin, ist in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin und Essigester schwer, in kaltem Wasser unlöslich; krystallisirt aus wasserfreiem Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 77,5°. *β-Brompropylanisamid*, $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_3$, aus β-Brompropylamin, bildet Nadeln vom Schmelzp. 85°. — Durch Behandeln der Alkylanisamide mit alkoholischem Kali erhält man Oxazoline. Diese Basen riechen beim Erwärmen ähnlich wie Chinolin; in Wasser sind sie wenig, in Ligroin ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich. *μ-p-Methoxyphenyloxazolin*, $CH_3.O.C_6H_4.C{<}{\overset{O}{\underset{N}{\leqslant}}}{>}C_2H_4$, aus Bromäthylanisamid, krystallisirt aus Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 63°; das *Pikrat*, $C_{16}H_{14}O_9N_4$, schmilzt bei 192°, das *Goldsalz*, $C_{10}H_{12}O_2N.AuCl_4$, bei 164 bis 166°. — *μ-p-Methoxyphenylpentoxazolin*, $CH_3.O.C_6H_4C{<}{\overset{O.CH_2}{\underset{N.CH_2}{\leqslant}}}{>}CH_2$, aus γ-Brompropylanisamid, ist ein Oel; das *Bromhydrat*, $C_{11}H_{13}O_2N.HBr$, schmilzt bei 143°, das *Pikrat* bei 131 bis 133°, das *Platindoppelsalz* bei 187 bis 188°. — *β-Methyl-μ-p-methoxyphenyloxazolin*,

$$CH_3.O.C_6H_4.C\begin{matrix}\diagup O-CH.CH_3 \\ \quad\quad\quad\cdot \\ \diagdown N-CH_2\end{matrix},$$

wird aus β-Brompropylanisamid erhalten. Oel. Das *Bromhydrat* schmilzt bei 179°, das *Pikrat* bei 177°, das *Platindoppelsalz* bei 201°. — *Amidoalkylanisate*. Durch Einwirkung von heifsem Wasser verwandeln sich die Oxazolinsalze unter Wasseraufnahme in Amidoalkylanisate, z. B.: $CH_3.O.C_6H_4.C{<}{\overset{O}{\underset{N}{\leqslant}}}{>}C_2H_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_4.CO.O.C_2H_4.NH_2$. Diese Basen sind in Wasser mäfsig, leicht in Alkohol und Aether löslich. Zur Darstellung

[1]) Ber. 27, 2154—2161.

der Basen werden die Bromalkylanisamide mit Wasser drei- bis viermal auf dem Wasserbade eingedampft. Die Bromhydrate werden aus absolutem Alkohol, wenn nöthig unter Zusatz von Aether, umkrystallisirt. *β-Amidoäthylanisat*, $CH_3O.C_6H_4.COOC_2H_4.NH_2$, krystallisirt aus Ligroin in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 52°. Das Bromhydrat, Nadeln, schmilzt bei 199 bis 200°, das Pikrat bei 173°, das Chloroplatinat bei 217°. *γ-Amidopropylanisat*, $CH_3O.C_6H_4.COO(CH_2)_3NH_2$. Das Bromhydrat schmilzt bei 95 bis 97°, das Pikrat bei 161 bis 162°, das Platinsalz bei 205°. *β-Amidopropylanisat*, $CH_3O.C_6H_4.COO.CH_2.CH(CH_3).NH_2$. Das Bromhydrat, Nadeln, schmilzt bei 164 bei 167°, das Pikrat bei 189°, das Chloroplatinat bei 213°. — *Thioanisamid*, $CH_3O.C_6H_4.CS.NH_2$. Zur Bereitung dieses Körpers wird Anisnitril (durch Destillation von Anissäure mit Rhodanblei dargestellt) mit alkoholischem Ammoniak und absolutem Alkohol übergossen, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff abgesättigt und im Rohr auf 100° erhitzt. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 148 bis 149°. *μ-p-Methoxyphenylthiazolin*, $CH_3.O.C_6H_4.C\lessgtr^{S}_{N}>C_2H_4$, entsteht durch Erhitzen von Thioanisamid mit Aethylenbromid in einem Kolben mit Luftkühlrohr. Gelbliche Krystalle, aus Ligroin. Schmelzp. 54,5°. Die Base ist in Wasser schwer, in Ligroin besser, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Pikrat schmilzt bei 187°, das Chloroplatinat bei 213°. *μ-p-Methoxyphenylpenthiazolin*, $CH_3O.C_6H_4.C\lessgtr^{S}_{N}>C_3H_6$, aus Thioanisamid und Trimethylenchlorobromid, bildet wasserklare Krystalle, aus Ligroin, vom Schmelzp. 46°. Das Bromhydrat schmilzt bei 197 bis 198°, das Pikrat bei 107 bis 108°, das Chloroplatinat bei 204°.

Min.

Thiazolgruppe.

G. Marchesini. Ueber Alkylamidothiazole und deren Isomere[1]. — Verfasser hat früher gezeigt, dafs bei Einwirkung des Bromacetophenons auf den asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff ein Product entsteht, welches isomer ist mit demjenigen, welches sich bei Anwendung des symmetrischen Dibenzylthioharnstoffs bildet. Es wurde nun versucht, ob ähnliche Resultate auch bei der Condensation derselben Basen mit Chloraceton zu erzielen waren.

---

[1] Gazz. chim. ital. 24, I, 65—70.

Aequimolekulare Mengen von Chloraceton und asymmetrischem Dibenzylthioharnstoff wurden in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler etwa eine Stunde lang erhitzt. Nach Entfärben mit Thierkohle, Entfernen des überschüssigen Alkohols und Fällen mit Wasser erhält man eine Substanz, die aus wässerigem Alkohol in gelblichen, bei 50° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe stellt das *α-Methyl-μ-s-dibenzylamidothiazol*, $C_{18}H_{18}N_2S$, dar. In ähnlicher Weise wurde aus dem symmetrischen Dibenzylthioharnstoff das in weifsen Blättchen krystallisirende und bei 194° schmelzende Chlorhydrat der isomeren öligen Base erhalten. Das entsprechende Bromhydrat schmilzt bei 198°. Man hat also ganz analoge Verhältnisse wie bei den Condensationsproducten des Bromacetophenons und der beiden Dibenzylharnstoffe. Nach Traumann erhält man aus den Alkylamidothiazolen und Jodalkylen Substanzen, die die Constitution I. besitzen und demnach isomer sind mit denjenigen, welche aus den Halogenketonen und Monoalkylthioharnstoffen entstehen (II.):

```
       HC——S                      HC——S
       ||   |                     ||   |
I.   R—C    C=NH          II.   R—C    C—NHR'.
        \  /                       \  //
         N—R'                        N
```

Nimmt man an, dafs aus asymmetrischen Thioharnstoffen zweifach alkylirte Amidothiazole (III.) entstehen, während sich aus den symmetrischen die isomeren n-Alkyl-μ-s-alkylimidothiazoline (IV.) bilden:

```
       HC——S                      HC——S
       ||   |                     ||   |
III. R—C    C—NR'₂         IV.  R—C    C=NR',
        \  //                      \  /
         N                          N—R'
```

so sollte man erwarten, dafs bei der Einwirkung von 2 Mol. Alkyljodid auf die Alkylamidothiazole dieselben Producte entstehen werden, wie bei der Condensation der Halogenketone mit den symmetrischen Dialkylthioharnstoffen. Verfasser hat 2 Mol. Benzyljodid mit 1 Mol. α-Phenyl-μ s-amidothiazol auf 150° im Oelbade sechs bis sieben Stunden lang erhitzt; aus der Reactionsmasse hat er die Base freigemacht und ausgeäthert. Die erhaltenen, bei 138° schmelzenden, weifsen Krystalle hatten die erwartete Zusammensetzung eines α-Phenyl-n-benzyl-μ-s-benzylamidothiazolins, waren aber mit dem oben erwähnten Körper nicht identisch. *Mio.*

A. Schuftan. Ueber Reductions- und Condensationsversuche

bei Thiazolen[1]). — Die Versuche von Schatzmann[2]) über die Reduction der Thiazole in alkoholischer Lösung durch Natrium ergaben, dafs Phenylmethylthiazol bei diesem Processe vollständig unverändert bleibt, während Dimethylthiazol in Aethylamin und Propylmercaptan gespalten wird. Während Schatzmann erst das Ende der Reaction durch Erwärmen unterstützte, führte Verfasser die ganze Operation von vornherein auf dem Wasserbade aus und erhielt aus Dimethylthiazol Schwefelwasserstoff und *Aethylpropylamin* nach der Gleichung:

```
     CH—S
      ··   ·        + 8H = CH3.CH2.CH2.NH.CH2.CH3 + SH2.
CH3.C.N:C.CH3
```

Die Base siedet bei 76°; das *Platindoppelsalz*, $(C_2H_5.C_3H_7.NH.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in rothgelben Nädelchen vom Schmelzp. 180°. Das *Aethylpropylnitrosamin*, $C_2H_5.C_3H_7.N NO$, ist ein gelbes Oel vom Siedep. 70° bei 11 mm Druck. *Aethylpropylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5.NH.CS.N(C_2H_5)(C_3H_7)$, aus der Base und Phenylsenföl, krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 132° und ist in Wasser fast unlöslich, in Aether sehr schwer, in Alkohol schwer löslich. — Durch Erhitzen von α-μ-Dimethylthiazol mit der 1,75 fachen theoretischen Menge einer 40 proc. Formaldehydlösung im Rohr auf 160° entsteht *Dimethylthiazolylalkin*,

```
                 CH—S
                  ··   ·
(OH)CH2.CH2.C.N:C.CH3
```

(Oel), welches in Gestalt seines *Platindoppelsalzes*, $PtCl_4 + 2(C_6H_9NSOHCl)$, gelbe Täfelchen vom Schmelzp. 169°, gewonnen wurde. Das *Chlorhydrat* des Alkins krystallisirt in langen, farblosen, hygroskopischen Nadeln. Das *Goldsalz*, $AuCl_3.C_6H_9ONS.HCl$, bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 136°. *Min.*

Rud. Tambach. Ueber Thiohydantoinessigsäure und Diphenylthiohydantoinessigsäure[3]). — Verfasser hat die Reaction von Sulfoharnstoff und Diphenylsulfoharnstoff auf Monobrombernsteinsäure untersucht. *Thiohydantoinessigsäure*,

```
HN:C—S—CH.CH2.CO2H
   ·      ·
   NH—CO,
```

bildet sich beim gelinden Erwärmen von Sulfoharnstoff mit Monobrombernsteinsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in farb-

---

[1]) Ber. 27, 1009—1012. — [2]) Ann. Chem. 261, 6; JB. f. 1890, S. 949. — [3]) Ann. Chem. 280, 233—246.

losen Prismen und zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Ammoniak, Carbonaten und in verdünnter Salzsäure. Das Ammoniumsalz, $C_6H_5O_3N_2S.NH_4 + H_2O$, bildet farblose, sechsseitige, asymmetrische Krystalle, das Natriumsalz, $C_5H_5O_3N_2SNa + 3H_2O$, bildet regelmäfsige Krystalle, das Bleisalz, $(C_5H_5O_3N_2S)_2Pb$, krystallisirt in langen, feinen Nadeln, das Chlorhydrat in sternförmig gruppirten Nadeln, das Platindoppelsalz in gelblichen Blättchen. — *Diphenylthiohydantoinessigsäure*,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N:C—S—CH.CH_2.COOH \\ C_6H_5.N——CO. \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wird Diphenylsulfoharnstoff mit Monobrombernsteinsäure zusammengerieben und geschmolzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Ammoniak, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser. Krystalle, aus Alkohol, vom Schmelzp. 189 bis 189,5°. Das Chlorhydrat bildet Prismen vom Schmelzp. 193 bis 195°. — *Dioxythiazolessigsäure*, $C_5H_5O_4NS$, bildet sich beim Kochen des Sulfoharnstoffderivats mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Wasser in prismatischen, monosymmetrischen Krystallen vom Schmelzp. 168,5 bis 169°. — *Phenyldioxythiazolessigsäure*, $C_{11}H_9O_4NS$, aus Diphenylthiohydantoinessigsäure und Salzsäure, bildet Prismen vom Schmelzp. 146 bis 147° und ist in Alkohol und in heifsem Wasser leicht löslich. Das Silbersalz, $C_{11}H_8O_4NSAg$, ist in Wasser unlöslich. — Durch Kochen der Thiohydantoinessigsäure mit Barytwasser entsteht *Thioäpfelsäure*, $COOH.CH(SH).CH_2.COOH$, eine undeutlich krystallinische Masse vom Schmelzp. 149 bis 150°. — Diphenylthiohydantoinessigsäure liefert beim Kochen mit concentrirter Barytlösung neben Thioäpfelsäure *Diphenylharnstoff*, $(C_6H_5NH)_2CO$, welcher aus Alkohol in seideglänzenden Prismen vom Schmelzp. 237° krystallisirt. *Min.*

Triazol- und Tetrazolgruppe.

R. Nietzki und E. Braunschweig. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Orthonitrophenylhydrazin [1]. — Beim Erwärmen von Orthonitrophenylhydrazin mit Alkalilauge oder mit Ammoniak entsteht ein Körper $C_6H_5N_3O$ vom Schmelzp. 157° und von stark

[1] Ber. 27, 3381—3384.

sauren Eigenschaften. Das Bleisalz, $(C_6H_4ON_3)_2Pb$, bildet farblose Blättchen. Beim Erhitzen dieses Salzes mit Jodäthyl erhält man dunkle Krystalle eines Perjodides, aus welchem durch Behandeln mit Chlorsilber ein nicht krystallisirendes Chlorid und aus letzterem ein krystallinisches Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_3Cl)_2PtCl_4$, erhalten wird. Die diesen Körpern zu Grunde liegende Muttersubstanz ist das von Ladenburg entdeckte Azimidobenzol, $C_6H_4<{NH \atop N}>N$. Beim Erhitzen dieses Körpers mit Jodäthyl und Natriumäthylat auf 150° und Behandeln des Reactionsproductes mit Jodlösung erhält man ebenfalls das obige Perjodid. Der Körper, $C_6H_5N_3O$, aus Orthonitrophenylhydrazin besitzt die Constitution $C_6H_4<{N(OH) \atop N=\!=}>N$. Verfasser schlagen vor, diese Körperclasse *Azimidole* zu nennen. *Azimidolsulfosäure*, $HO_3S.C_6H_3<{N(OH) \atop N=\!=}>N$, ist im freien Zustande noch nicht dargestellt worden. Das Binatriumsalz, $C_6H_3N_3SO_4Na_2 + H_2O$, bildet farblose Nadeln und liefert mit Mineralsäuren das Salz $C_6H_4N_3SO_4Na + H_2O$ (nadelförmige Krystalle). *Min.*

G. Pellizzari. Neue Synthese des Triazols und seiner Derivate [1]). — Verfasser gelang es in sehr einfacher Weise, durch Condensation von Hydraziden mit Amiden zu Triazolderivaten zu gelangen. Der Vorgang verläuft allgemein im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad NRH \\ \;/ \\ NH \\ | \\ R{-}CO \end{array} + \begin{array}{c} COR \\ | \\ HNH \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} N{-}R \\ N \quad C{-}R. \\ \| \quad \| \\ R{-}C{-\!-}N \end{array}$$

Formylhydrazid und Formamid wurden langsam bis auf 100° erwärmt, die Reaction geht unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak vor sich; nach einer halben Stunde erhitzt man auf 260°, bei welcher Temperatur das *Triazol* abdestillirt. Dasselbe ist fast rein und braucht nur noch einmal umsublimirt zu werden. Die Menge des gebildeten Triazols ist etwa 80 Proc. der von der Theorie erforderten. Das Triazol wird auch beim Erhitzen von Hydrazinsulfat oder Hydrazinhydrochlorat mit 2 Mol. Formamid gebildet; ferner aus 1 Mol. Hydrazinchlorhydrat, 1 Mol. Ammoniumchlorid und 2 Mol. Natriumformiat. Die Reactionen sind aber weniger glatt, so dafs das erste Verfahren vorzuziehen ist. Aus Formylphenylhydrazid und Formamid wurde das *Phenyltriazol* er-

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 222—229.

halten. Man verfährt auch in diesem Falle ungefähr, wie oben angegeben ist. Das bei höherer Temperatur übergegangene Destillat wird mit Wasser und Aether geschüttelt, letzterer nimmt das Phenyltriazol neben etwas Anilin auf. Durch fractionirte Destillation erhält man das reine Phenyltriazol (Ausbeute 70 Proc.), welches bei 47° schmilzt und bei 266° siedet und die schon von Andreocci angegebenen Eigenschaften besitzt. *Mio.*

G. Pellizzarri und G. Cuneo. Urazol und Triazol [1]). — Die Verfasser erhielten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Harnstoff (9 Thle.) und Hydrazinsulfat (8 Thle.) auf 150 bis 160° nach der Gleichung: $N_2H_4 + 2CO(NH_2)_2 = 2NH_3 + NH_2{-}CONH{-}NH{-}CO{-}NH_2$ *Hydrazodicarbonamid* in fast quantitativer Ausbeute. Dasselbe bildet, aus Wasser krystallisirt, weifse, glänzende, unter Zersetzung bei 250° schmelzende Krystalle und erwies sich als völlig identisch mit dem von Thiele [2]) aus Kaliumcyanat und Hydrazinsulfat gewonnenen Hydrazodicarbonamid. 100 Thle. einer gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 15,5° 0,0238 g Hydrazodicarbonamid. Wird das Hydrazodicarbonamid bis auf 250° zum Schmelzen erhitzt, so entwickelt es Ammoniak, und indem man mit dem Erhitzen aufhört, wenn die Ammoniakentwickelung schwächer wird, so erhält man als Rückstand *Urazol*, $C_2O_2N_3H_3$, welches aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure in schönen, farblosen, unter Zersetzung bei 244° schmelzenden, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslichen Krystallen gewonnen wird. Aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure krystallisirt das Urazol unverändert aus, durch concentrirte Salpetersäure wird es rasch oxydirt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure schön rothviolett, welche Färbung auf Zusatz von Wasser verschwindet. Mit Eisenchlorid färbt sich das Urazol schön roth, welche Färbung auch durch Bromwasser, Calciumhypochlorit und Kaliumbichromat und Schwefelsäure hervorgerufen wird, weshalb sie wohl die Folge eines Oxydationsprocesses ist. Das Urazol reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und alkalische Kupferlösung nur mit Schwierigkeit. Es ist eine ziemlich starke, einbasische Säure, röthet Lackmus stark und zersetzt Carbonate. Das *Monokaliumsalz* hat die Formel $C_2O_2N_3H_2K$. Das *Ammoniumsalz*, $C_2O_2N_3H_2NH_4$, wird in weifsen Krystallen erhalten und zersetzt sich schon

---

[1]) Ann. chim. farm. 19, 260—273; Gazz. chim. ital. 24, I, 499—511. — [2]) Ann. Chem. 270, 1; JB. f. 1892, S. 914 ff.

bei 100° unter Ammoniakabgabe. Das *Silbersalz*, $C_2O_2N_3H_2Ag$, ist ein weifses, amorphes, in Wasser sehr wenig, in Ammoniak lösliches Pulver. Das *Baryumsalz*, $(C_2O_2N_3H_2)_2Ba.3H_2O$, bildet farblose, durchsichtige, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle. In allen hier beschriebenen Salzen verhält sich das Urazol als eine basische Säure. Es können aber auch alle 3 Wasserstoffatome im Urazol durch Metall ersetzt werden. Versetzt man nämlich eine wässerige Urazollösung mit basischem Bleiacetat, so erhält man ein *Bleisalz* von der Formel $(C_2O_2N_3)_2Pb_3$. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes des Urazols giebt mit Zinksulfat einen weifsen, flockigen, mit Quecksilbernitrat einen weifsen, flockigen, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, pulverigen, mit Kobaltnitrat einen röthlichen, flockigen, krystallinisch pulverig werdenden, mit Kupfersulfat einen amorphen, schmutziggrünen, mit Uranacetat einen gelben, pulverigen Niederschlag. Man kann das Urazol auch durch Einwirkung von Biuret auf ein Hydrazinsalz nach der Gleichung: $NH(CONH_2)_2 + N_2H_4 = 2NH_3 + NH(-CO-NH, -CO-NH)$ erhalten, und zwar entsteht es beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Biuret und Hydrazinsulfat oder -monochlorhydrat oder -bichlorhydrat auf 150 bis 160° in ziemlich guter Ausbeute. Daneben entstehen noch geringe Mengen von Cyanursäure und von Hydrazodicarbonamid, welche beim Lösen des Reactionsproductes in kaltem Wasser ungelöst zurückbleiben. Das Hydrazodicarbonamid bildet sich wahrscheinlich hier als secundäres Product durch Einwirkung von Cyansäure auf das Hydrazin nach der Gleichung: $2CONH + N_2H_4 = NH_2-CO-NH-NH-CO-NH_2$. Durch etwa 10 Minuten langes Erhitzen mit Phosphorpentasulfid (20 g) auf 180 bis 200° wird das Urazol (10 g) nach der Gleichung: $NH(-NH-CO, -CO-NH) - O_2 = NH(-N=CH, -CH=N)$ in das schon von Andreocci[1]) und auch von Bladin[2]) beschriebene *Triazol*, $C_2H_3N_3$, übergeführt. Das Reactionsproduct wird zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentasulfids und der weiteren Schwefel- und Phosphorverbindungen mit Wasser behandelt, die wässerige Lösung alkalisch gemacht, die gelbe, alkalische Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und, nach dem Verjagen alles Schwefelwasserstoffs durch Kochen, mit Kupfersulfat versetzt. Auf diese Weise bleibt das Triazol in Gestalt seiner Kupfersulfatverbindung in Lösung. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, die hierbei sich

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1329 ff. — [2]) Ber. 25, 741; JB. f. 1892, S. 1138 f.

als hellblauer Niederschlag ausscheidende Kupfersulfatverbindung des Triazols durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das *Triazol* durch Eindunsten der Lösung und schliefsliche Reinigung durch Sublimation in Form von langen, bei 121° schmelzenden, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen Nadeln erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und giebt mit Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat unlösliche Niederschläge. Man erhält so 37,7 Proc. der theoretischen Ausbeute an Triazol, und das leicht zu gewinnende Urazol bietet ein günstiges Ausgangsmaterial zur bequemen Darstellung des Triazols. Andererseits haben die Versuche ergeben, dafs das Urazol und seine Derivate nichts Anderes als Triazolverbindungen sind. *Wt.*

O. Widman. Ueber die Einwirkung des Cyans auf α-Acidylphenylhydrazide [1]. — In einer früheren Mittheilung [2] hat Verfasser nachgewiesen, dafs das Cyan, wenn es auf Phenylhydrazin reagirt, nicht, wie Bladin angenommen hatte, von dem α-, sondern von dem β-Stickstoffatome des Phenylhydrazins aufgenommen wird. Den Einwänden gegenüber, die Bladin dagegen erhoben hat, war es von Interesse, zu erfahren, ob nicht ein α-Derivat des Phenylhydrazins einer Cyananlagerung fähig sei. Nachdem verschiedene Versuche, Cyanadditionsproducte von α-Phenylhydraziden der aromatischen Säuren darzustellen, an deren Unlöslichkeit in Wasser gescheitert waren, ging Verfasser auf die aliphatischen Acidylderivate und zwar speciell auf das *α-Isobutyrylphenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}ON_2$, über, welches aus Petroleumäther in farblosen Tafeln oder breiten Nadeln vom Schmelzp. 46 bis 48° krystallisirt. Wird die kalte, wässerige Lösung des α-Isobutyrylphenylhydrazids mit Cyangas gesättigt, so entsteht *β-Dicyan-α-isobutyrylphenylhydrazin* oder *Cyanamid-α-isobutyrylhydrazon*, $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_5N.N:C(CN).NH_2$, ein weifser, krystallinischer Körper vom Schmelzp. 150°, welcher leicht Wasser abgiebt. Neben dieser Verbindung erhält man zuweilen *β-Cyan-di-α-isobutyrylphenylhydrazin*, $(CH_3)_2CH.CO.N(C_6H_5).N:C(NH_2).C(NH_2):N.N(C_6H_5).CO.CH(CH_3)_2$, welches aus Alkohol in Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 217° krystallisirt. — *β-Cyan-5-isopropyl-1-phenyl-1-2-4-triazol*,

```
               N———————C.CN
               ..      ..
(CH3)2CH.C.N(C6H5).N,
```

bildet sich aus Dicyanisobutyrylphenylhydrazin durch Wasserabspaltung und krystallisirt aus Aether, Petroleumäther oder ver-

[1] Ber. 27, 1962—1968. — [2] Ber. 26, 2617; JB. f. 1893, S. 1730.

dünntem Alkohol in farblosen, sechsseitigen Tafeln oder Blättern vom Schmelzp. 76 bis 77°. Diese Verbindung führte Verfasser in *Isopropylphenyltriazolcarbonsäure* und deren *Amid* über und fand, dafs diese Körper identisch mit den von Bladin [1]) aus seinem Cyanisopropylphenyltriazol (dargestellt durch Erhitzen des Dicyanphenylhydrazins mit Isobuttersäureanhydrid) gewonnenen Verbindungen sind. Der von Bladin angegebene Schmelzpunkt der Phenylisopropyltriazolcarbonsäure mufs von 135° auf 153° und der des entsprechenden Amids von 127,5 auf 145° corrigirt werden. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs α-Acydylphenylhydrazide ebenso gut wie Phenylhydrazin selbst einer Cyananlagerung fähig sind. — *β-Isobutyrylphenylhydrazid*, $C_{10}H_{14}ON_2$, rhombische Blätter oder Tafeln aus verdünntem Methylalkohol, schmilzt bei 140°, *Diisobutyrylphenylhydrazid*, $C_{14}H_{20}O_2N_2$, Nadeln, bei 158°. *Min.*

Emil Fischer und Franz Müller. Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Phenylhydrazin [2]). — Die von E. Fischer [3]) durch Erhitzen des Phenylhydrazins mit starker Blausäure auf 100° erhaltene Base besitzt die Formel $C_{14}H_{16}N_6$ und ist mit dem von Senf dargestellten Cyanphenylhydrazin identisch: $2\,C_6H_8N_2 + 2\,HCN = C_{14}H_{12}N_6 + 2\,H$. Da der Wasserstoff nicht in Gasform auftritt, so wird er wahrscheinlich vom Phenylhydrazin aufgenommen. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid und seinen Homologen wurden dieselben Ditriazolverbindungen erhalten, welche Bladin aus dem Cyanphenylhydrazin dargestellt hat, nämlich die Methyl-, Aethyl- und Propylverbindung des Bisphenyltriazols. Durch Erhitzen des Cyanphenylhydrazins mit reiner Ameisensäure am Rückflufskühler erhielten die Verfasser das *Bisphenyltriazol*,

```
                N----------C—C----------N
C16H12N6 =      ..         ..  ..       ..
           HC.N(C6H5).N    N.N(C6H5).CH,
```

welches, aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirt, bei 277 bis 278° (corr.) schmilzt. Es ist in heifsem Eisessig ziemlich leicht, in heifsem Alkohol recht schwer und in Wasser gar nicht löslich. Es löst sich in Mineralsäuren in der Hitze und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. *Min.*

Martin Freund. Ueber Dithiourazol und Derivate desselben [4]). — Die vom Hydrazin sich ableitenden Sulfoharnstoffe zerfallen leicht nach zwei Richtungen:

---

[1]) Ber. 25, 181; JB. f. 1892, S. 1323. — [2]) Ber. 27, 185—187. — [3]) Ber. 22, 1933; JB. f. 1889, S. 1255 ff. — [4]) Ber. 27, 1774—1775.

I. $R.NH.CS.NH.NH.CS.NHR - NH_2R = C_2H_2(R)N_3S_2$,
II. $R.NH.CS.NH.NH.CS.NHR - H_2S = C_2H_2(R)_2N_4S$.

Bei Anwendung des Hydrazi-di-carbonthioamids entsteht das Thiourazol,

HN——NH
SC.NH.CS,

während die alkylsubstituirten Harnstoffe Abkömmlinge von der Formel:

HN——NH
SC.N(R).CS

liefern. Untersucht wurden bisher: *Dithiourazol*, $C_2H_3N_3S_2$ (Schmelzp. 245°), *Methyldithiourazol*, $C_2H_2(CH_3)N_3S_2$ (Schmelzp. 187°), *Aethyldithiourazol*, $C_2H_2(C_2H_5)N_3S_2$ (Schmelzp. 140°), *Allyldithiourazol*, $C_2H_2(C_3H_5)N_3S_2$ (Schmelzp. 130°), *Phenyldithiourazol*, $C_2H_2(C_6H_5)N_3S_2$ (Schmelzp. 215°). Die Körper, welche starke Säuren sind und krystallisirte Salze bilden, nehmen zwei Nitrosogruppen auf und gehen in die entsprechenden Azokörper über. Die nach Gleichung II gebildeten Verbindungen haben basischen Charakter und sind als Dithiourazole aufzufassen, in welchen eines der Schwefelatome durch den Rest: N.R ersetzt ist. Es wurden neu dargestellt: *Imidothiourazol*, $C_2H_2N_4S$ (Schmelzp. 210 bis 212°) *Methylimido-methyl-thiourazol*, $C_2H_2(CH_3)_2N_4S$ (Schmelzp. 177°), *Aethylimidoäthylthiourazol*, $C_2H_2(C_2H_5)_2N_4S$ (Schmelzp. 173°). *Min.*

Guido Pellizzari. Guanazol und seine Alkylderivate[1]. — In einer früheren Arbeit hatte Verfasser gezeigt, dafs bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Dicyandiamin kein substituirtes Biguanid entsteht, sondern dafs sich unter Entweichen eines Moleküls Ammoniak das Phenylguanazol bildet. Dieses ist das Phenylderivat eines fünfgliedrigen Kerns, des Guanazols, und käme ihm die Constitutionsformel

$C_6H_5-N<$ C(NH)—NH / NH——C=NH

zu. Das *Guanazol* würde in einer gewissen Beziehung zu dem *Urazol*,

$NH<$ CO—NH / NH—CO,

stehen, von welchem Pinner einige Abkömmlinge dargestellt hat und welches vom Verfasser gemeinschaftlich mit Cuneo frei erhalten wurde. In ähnlicher Weise wie das Phenylguanazol hat

[1] Gazz. chim. ital. 24, I, 481—498.

nun Verfasser durch Zusammenschmelzen von primären oder secundär-symmetrischen Hydrazinen mit Dicyandiamid weitere Abkömmlinge des Guanazols erhalten. Gewöhnlich wurde die erhaltene Schmelze in angesäuertem Wasser aufgelöst, aus der Lösung durch Alkali das Guanazolderivat abgeschieden und letzteres endlich durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol gereinigt. — *p-Tolylguanazol*, $C_9H_{11}N_5$, wird aus Wasser in prismatischen, gelblichen, bei 172° ohne Zersetzung schmelzenden Krystallen erhalten. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol und Chloroform. Das p-Tolylguanazol ist eine monosäurige Base, sein Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, die bei 256° schmelzen und in Alkohol und Wasser leicht löslich sind; das entsprechende Chloroplatinat krystallisirt in gelben, glänzenden Nädelchen; das Nitrat schmilzt bei 155° und das Pikrat bei 218°. — Das isomere *o-Tolylguanazol* schmilzt bei 159°, sein Chlorhydrat bei 202°, sein Nitrat bei 226° und sein Pikrat bei 212°. — *β-Naphtylguanazol*, $C_{12}H_{11}N_5$, stellt glänzende Blättchen dar, die bei 199° schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Sein Chlorhydrat krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und schmilzt bei 255°; das Chloroplatinat wird in sehr kleinen, hellgelben und wenig löslichen Krystallen erhalten. — Durch Anwendung von symmetrischem Phenylmethylhydrazin wurde das *Phenylmethylguanazol*, $C_9H_{11}N_5$, erhalten. Es bildet kleine, weiſse Krystalle, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Das Chlorhydrat schmilzt bei 275° noch nicht; das Chloroplatinat stellt gelbe, in Wasser wenig lösliche Nädelchen dar; das Nitrat groſse gelbliche Krystalle, die unter Zersetzung bei 245° schmelzen. Die Reaction zwischen dem Dicyandiamin und den Salzen des Hydrazins ist sehr energisch, geht aber nicht so glatt, wie in den oben erwähnten Fällen, von statten. Am besten läſst man das Dicyandiamin und das Hydrazinchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei 100° auf einander einwirken. Die Reactionsmasse wird in Wasser vollständig aufgelöst, die wässerige Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und darauf mit Kupfersulfat behandelt. Es bildet sich ein schmutzig-grüner Niederschlag, dessen Menge durch einige Tropfen Ammoniak zunimmt. Dieser Niederschlag ist ein Kupfer-Guanazolsulfat; er wird durch Schwefelwasserstoff entkupfert und aus der so erhaltenen Lösung des Guanazolsulfats wird durch Baryt das Guanazol in Freiheit gesetzt. Letzteres scheidet sich durch Concentration der wässerigen Lösungen krystallinisch ab; es bildet schöne, durch-

sichtige, weifse, monokline Krystalle, die bei 206° schmelzen. Das *Guanazol*, $C_2H_5N_5$, ist in Wasser sehr leicht löslich, leicht in Alkohol, gar nicht dagegen in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung reagirt sehr schwach alkalisch; sie färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth und liefert mit Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag. Mit Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat erhält man gut definirte Fällungen. Beim Lösen des Guanazols in concentrirter Salzsäure und Einengen der Lösung erhält man ein strahlig krystallisirendes *Bichlorhydrat*, Schmelzp. 145°, welches leicht in ein *Monochlorhydrat* übergeht. Letzteres erhält man besonders leicht, wenn man die alkoholische Lösung des Bichlorhydrats mit Aether fällt; es schmilzt bei 100°. Das Sulfat krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, das Nitrat schmilzt bei 165°, das Pikrat bei 245°. Die wässerige Lösung des Guanazols liefert ferner mit Silbernitrat weifse, in Wasser unlösliche Flocken, $C_2H_5N_5 . AgNO_3$. Mit Kupfersulfat erhält man zuerst einen amorphen schmutzig-grünen Niederschlag, welcher sich auf weiteren Zusatz von Kupfersulfat in ein dunkelgrünes, in rechtwinkeligen Blättchen krystallisirtes Salz umwandelt; dieses ist aber ebenfalls unbeständig, da es in eine neue hellgrüne Verbindung $C_2H_5N_5 . CuSO_4$ übergeht. Mit Quecksilberchlorid erhält man eine weifse Fällung von der Zusammensetzung $HgCl_2 . 2C_2H_5N_5HgCl$. Löst man diese in verdünnter Salzsäure auf, so erhält man lange, seideglänzende Krystalle $HgCl_2 . 2C_2H_5N_5HCl$, die, aus Wasser umkrystallisirt, eine andere Verbindung $HgCl_2 . C_2H_5N_5 . HCl$, Schmelzp. 220°, liefern. *Mio.*

H. v. Pechmann und F. Runge. Oxydation der Formazylverbindungen [II. Mittheilung [1]]. — Bei der Oxydation der Formazylverbindungen wird zunächst der Imidwasserstoff zu Hydroxyl oxydirt; die so entstehenden Zwischenproducte werden unter Bildung von Tetrazoliumhydroxyden umgelagert:

$$RC\begin{cases} N . NHC_6H_5 \\ N : NC_6H_5 \end{cases} \longrightarrow RC\begin{cases} N . N\langle^{OH}_{C_6H_5} \\ N : NC_6H_5 \end{cases} \longrightarrow RC\begin{cases} N . NC_6H_5 \\ N : N\langle^{C_6H_5}_{OH} \end{cases}$$

Diphenyltetrazoliumchloridcarbonester,

$$CO_2C_2H_5 . C\begin{cases} N . N . C_6H_5 \\ N : N . C_6H_5Cl, \end{cases}$$

bildet sich bei der Oxydation des Formazylameisenesters mit Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung durch Aetherzusatz in glänzenden

[1]) Ber. 27, 2920—2930.

Prismen mit 1 Mol. Alkohol, welches bei 105° entweicht, aus. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 195 bis 198° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unschwierig in Alkohol, schwerer in Aceton, sonst unlöslich. Neutrale Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub, reduciren zu Formazilameisenester, alkalische Reductionsmittel, z. B. Schwefelammonium, liefern Formazylameisensäure. Bei der trockenen Destillation zerfällt das Chlorid in Azobenzol und andere, nicht weiter untersuchte Producte. — *Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure*,

$$COOH.C\begin{cases}N.N.C_6H_5 \\ \quad\;\; \cdot \\ N:N.C_6H_5Cl,\end{cases}$$

bildet sich durch Verseifung des vorstehenden Esters, durch Oxydation der Formazylcarbonsäure mittelst Amylnitrit und Salzsäure, aus ihrem Betaïn (s. u.) durch Kochen mit Salzsäure. Am vortheilhaftesten wird sie aus dem Carbonester des Chlorides durch Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten. Lange, farblose Nadeln, Schmelzp. 256 bis 257° unter Zersetzung, schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Betaïn, beim Kochen mit Alkohol tritt Spaltung in CO_2 und Diphenyltetrazoliumchlorid ein. Schwefelsäure reducirt zu Formazylcarbonsäure. Das Nitrat, $C_{14}H_{11}O_2N_4.NO_3$, bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 207°. Zur Darstellung des *Betaïns*,

$$\begin{array}{l} C\begin{cases}N.N.C_6H_5 \\ \quad\;\; \cdot \\ N:N.C_6H_5\end{cases} \\ | \qquad\quad\;\; \cdot \\ CO\text{——}O, \end{array}$$

erwärmt man das Esterchlorid mit verdünnter Sodalösung. Glänzende Krystalle, aus heifsem Wasser. Schmelzp. 161°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, etwas in heifsem Wasser. Liefert mit Schwefelsäure Formazylameisensäure, beim Erhitzen für sich Azobenzol. — *Diphenyltetrazoliumchlorid*,

$$HC\begin{cases}N.N.C_6H_5 \\ \quad\;\; \cdot \\ N:N.C_6H_5Cl,\end{cases}$$

entsteht aus Formazylwasserstoff durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure, aus dem Chlorhydrat der Carbonsäure beim Kochen mit Alkohol oder Erhitzen mit Salzsäure auf 160 bis 180°, ferner aus dem Esterchlorid durch Spaltung mit Salzsäure im Rohr bei 160 bis 180° (Darstellung). Glänzende Nadeln aus Alkoholäther, Schmelzp. 268°. Löslich nur in Wasser, Alkohol, Aceton. Schwefelammonium reducirt zu Formazylwasserstoff. Bei der trockenen Destillation entsteht Azobenzol. Das Chloroplatinat bildet orange-

gelbe Prismen, das Chloraurat, Prismen, schmilzt bei 209°, das Jodid, $C_{13}H_{11}N_4J$, goldgelbe Nadeln, bei 237°. Das Nitrat, $C_{13}H_{11}N_4.NO_3$, bildet farblose Nadeln. *Triphenyltetrazoliumchlorid*,

$$C_6H_5.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\ \quad\quad\cdot \\ N:N.C_6H_5Cl,\end{cases}$$

aus Formazylbenzol durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder bequemer mit Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung, krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol, welcher bei 105° entweicht. Farblose, glänzende Nadeln aus Alkoholäther. Schmelzp. 243° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton. Liefert bei der Reduction Formazylbenzol. Das Chloroplatinat bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 237°, das Bromid, $C_{19}H_{15}N_4Br + 1^1/_2 H_2O$, schmilzt bei 255°. — *Diphenyl-p-tolyltetrazoliumchlorid*,

$$C_6H_5.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\ \quad\quad\cdot \\ N:N.C_7H_7Cl,\end{cases}$$

aus h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzol durch Oxydation mit Amylnitrit und Salzsäure. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether als langsam krystallisirendes Oel gefällt. Es enthält 1 Mol. Krystallalkohol. Schmelzp. 229°. — *Benzolazodiphenyltetrazoliumchlorid*,

$$C_6H_5.N:N.C\begin{cases}N.N.C_6H_5\\ \quad\quad\cdot \\ N:N.C_6H_5Cl,\end{cases}$$

aus Benzolazoformazyl mit Amylnitrit und Salzsäure. Braungelbe Prismen aus Alkoholäther. Schmelzp. 249° unter Zersetzung. *Min.*

Thiobiazoline.

Max Busch. Ueber eine neue Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und primären Hydrazinen[1]. — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenylhydrazin in Gegenwart von alkoholischem Kali entsteht zunächst das Kaliumsalz der Fischer-schen Phenylsulfocarbazinsäure nach der Gleichung: $C_6H_5.NH.NH_2 + CS_2 + KOH = C_6H_5.NH.NH.CS.SK + H_2O$. Auf die Phenylsulfocarbazinsäure wirkt dann unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff ein, wodurch *Phenyldithiobiazolonsulfhydrat*,

$$\begin{matrix}C_6H_5.N - N\\ \cdot \quad\quad \cdot\cdot\\ SC.S.C.SH,\end{matrix}$$

---

[1] Ber. 27, 2507—2520.

entsteht. Der neue Körper fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Kaliumsalzes in glänzenden, weifsen Blättchen oder Nädelchen aus, die sich am Licht durch Oxydation zum Disulfid gelb färben. Schmelzp. 90 bis 91°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und niedrig siedendem Ligroin. Es besitzt stark saure Eigenschaften und ist gegen Reductionsmittel unbeständig. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_5N_2S_3K$, bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. ca. 240°. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_5N_2S_3)_2Ba_2$, krystallisirt auch in feinen Nadeln. — *Acetylphenyldithiobiazolonsulfhydrat*, $C_8H_5N_2S_3.COCH_3$, bildet sich beim Erwärmen des Sulfhydrats mit Essigsäureanhydrid; es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 121 bis 122° und wird leicht verseift. Der *Methyläther*, $C_8H_5N_2S_2.S.CH_3$, entsteht durch gelindes Erwärmen der alkoholischen Lösung des Kaliumsulfhydrats mit Jodmethyl und krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzp. 108 bis 109°. Leicht löslich in Aether und siedendem Ligroin, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Essigäther, unlöslich in Wasser. *Disulfid*, $(C_8H_5N_2S_2)_2S_2$, bildet sich durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats oder des Kaliumsalzes mit Eisenchloridlösung. Krystallisirt aus Chloroform durch Zusatz von Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 124 bis 125°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Essigäther und Chloroform. Löslich in wässerigem Alkali. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali wieder zu dem Mercaptan reducirt. *Phenyldithiobiazolonsulfosäure*, $C_8H_5N_2S_2.SO_3H$, entsteht durch Oxydation des Kaliummercaptids mit Kaliumpermanganat und wurde bis jetzt nur als braunes Oel erhalten. Das Kaliumsalz, $C_8H_5N_2S_2.SO_3K$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 268°. *Phenylthiobiazolonsulfhydrat*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\text{—}N \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ OC.S.C.SH, \end{array}$$

aus phenylsulfocarbazinsaurem Kalium und Phosgen, krystallisirt aus niedrig siedendem Ligroin in wasserhellen, dicken, spiefsförmigen Nadeln vom Schmelzp. 86 bis 87°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Fügt man zur alkoholischen Lösung Eisenchlorid, so scheidet sich das *Disulfid*, $(C_8H_5ON_2S)_2S_2$, aus, welches aus Chloroform-Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 78 bis 79° krystallisirt. — *Phenylpentahydrothio-1-3-4-diazthin*,

$$\begin{array}{c} CH_2.N(C_6H_5).NH \\ \vdots \quad\quad\quad \vdots \\ CH_2\text{——}S\text{——}CS, \end{array}$$

entsteht durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenylsulfocarbazinsäure mit Aethylenbromid und Alkohol im Rohr auf 100°. Spiefsförmige Nadeln aus Aether. Schmelzp. 94°. Sehr leicht löslich in Benzol und Essigäther. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett. Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2S_2 . HCl$, krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 188°. Die *Acetylverbindung*, $C_9H_9N_2S_2 . CO . CH_3$, ist ein Oel, das Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}ON_2S_2 . HCl$, bildet derbe, weifse Nadeln. — *Thiobiazoldisulfhydrat*,

```
    N——N
    ..  ..
HS.C.S.C.SH,
```

bildet sich durch Erhitzen von Hydrazinsulfat mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali auf dem Wasserbade. Aus dem Reactionsproduct scheiden sich derbe, gelbliche Nadeln des Hydrazinsalzes, $C_2H_2N_2S_3 . N_2H_4$, ab. Das freie Disulfhydrat wird aus Aether in glänzenden, derben Kryställchen von gelber Farbe erhalten. Schmelzp. 168° unter Zersetzung. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leichter in Essigäther und heifsem Alkohol. Leicht löslich in wässerigen Alkalien und in Soda. Das Kaliumsalz, $C_2N_2S_3K_2$, bildet weifse Blättchen vom Schmelzp. 285°. *Monobenzoylthiobiazoldisulfhydrat*, $C_2HN_2S_3 . CO . C_6H_5$, aus dem Disulfhydrat und Benzoylchlorid in alkoholischer Lösung, bildet mikrokrystallinische Blättchen vom Schmelzp. ca. 220°. Das *Dibenzoylthiobiazoldisulfhydrat*, $C_2N_2S_3(COC_6H_5)_2$, wird gewonnen, wenn man Benzoylchlorid auf die heifse, alkoholische Lösung des Kaliumsalzes einwirken läfst. Weifse Nädelchen vom Schmelzp. 184 bis 185°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit Alkohol theilweise verseift. Der *Dibenzyläther*, $C_2N_2S_3(CH_2 . C_6H_5)_2$, bildet sich aus dem Kaliumsalz des Disulfhydrats durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Benzylchlorid. Nadeln, aus Alkohol. Schmelzp. 89°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. *Min.*

G. Pulvermacher. Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids und Umsetzungsproducte derselben[1]). — Durch Wechselwirkung zwischen Senfölen und Hydrazinhydrat in der Kälte gelangt man zu monoalkylirten Thiosemicarbaziden von der Formel:

$$\underset{3}{C}S<\begin{matrix}\overset{4}{N}HR\\ \underset{2}{N}H . \underset{1}{N}H_2.\end{matrix}$$

[1]) Ber. 27, 613—630.

Die 4-Alkylthiosemicarbazide der Phenylreihe reagiren mit Ameisensäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser und Bildung ringförmig constituirter Basen. In der Methyl- und Allylreihe werden zunächst die entsprechenden Formylverbindungen, RHN.CS.NH.NH.COH, erhalten, diesen wird jedoch leicht ein zweites Molekül Wasser durch kurzes Kochen mit Acetylchlorid entzogen unter Bildung der salzsauren Salze ringförmig constituirter Basen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid geben alle untersuchten Thiosemicarbazide die Chlorhydrate der homologen Basen. Die erhaltenen ringförmigen Verbindungen leiten sich vom *Thiobiazol*,

N——N
.. ..
HC.S.CH,

von M. Freund ab und sind als *Alkylimido-thiobiazoline*,

N——NH
.. .
HC—S—C:NR,

ihre Methylderivate als *Alkylimido-n-methylthiobiazoline* zu bezeichnen. — *4-Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.NH.CS.NH.NH_2$, entsteht aus Hydrazinhydrat und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung in der Kälte. Krystallisirt aus Chloroform in prismatischen Stäbchen, aus Alkohol in sechsseitigen Säulen vom Schmelzp. 140°. Löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether und Ligroin, sehr schwer löslich in Benzol. Wird in der Kälte weder von Salzsäure noch von Natronlauge aufgenommen; Kochen mit Salzsäure bewirkt die Abspaltung von Phenylsenföl; Erhitzen mit Natronlauge führt zur Bildung von Isocyanbenzol. Durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd wird sofort Quecksilbersulfid gebildet. Die *Benzalverbindung*, $C_6H_5.NH.CS.NH.N:CH.C_6H_5$, entsteht durch Erwärmen des Thiosemicarbazids mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Sie krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol in Stäbchen vom Schmelzp. 191°. Die *Salicylalverbindung*, $C_{14}H_{13}ON_3S$, bildet Stäbchen, aus Alkohol, vom Schmelzp. 183°; die *Cinnamylidenverbindung*, $C_{16}H_{15}N_3S$, krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 175 bis 176°; die *m-Nitrobenzalverbindung*, $C_{14}H_{12}O_2N_4S$, krystallisirt aus Aceton in gelben, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 193 bis 194°. — *Phenylimidothiobiazolin*,

N——NH
.. .
HC.S.C:NC$_6$H$_5$,

bildet sich beim Erhitzen des Phenylthiosemicarbazids mit krystallisirbarer Ameisensäure über freiem Feuer. Atlasglänzende

Blättchen, aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzp. 173°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol. Das *salzsaure Salz*, $C_8H_7SN_3 . HCl$, bildet Blättchen. Die Base ist sehr beständig. Aus der Mutterlauge wurden kleine Mengen einer zweiten, noch nicht näher untersuchten Verbindung isolirt, welche aus Aether in Blättchen vom Schmelzp. 169° krystallisirt. *Nitrosophenylimidothiobiazolin*, $C_8H_6ON_4S$, wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 80 bis 81° erhalten. *Acetylphenylimidothiobiazolin*, $C_{10}H_9ON_3S$, bildet Stäbchen vom Schmelzp. 142°. *Phenylimido-n-methylthiobiazolin*, $C_9H_9N_3S$. Das Jodhydrat, $C_9H_9N_3S . HJ$, entsteht durch Digeriren des Phenylimidothiobiazolins mit Jodmethyl im Rohr bei 100° und krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in citronengelben Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 204°. Die freie Base krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Platten vom Schmelzp. 258°. Bei der Spaltung mittelst rauchender Salzsäure entstehen Schwefelwasserstoff, Anilin und Methylamin. *Phenylimido-c-methylthiobiazolin*,

$$\begin{array}{c} N\text{---}NH \\ \cdot\cdot \quad \cdot \\ CH_3.C.S.C:NC_6H_5, \end{array}$$

entsteht durch Behandlung des Phenylthiosemicarbazids mit Acetylchlorid und krystallisirt aus Benzol in concentrisch gruppirten Stäbchen vom Schmelzp. 193 bis 194°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heifsem Alkohol. Das *Chlorhydrat*, $(C_9H_9N_3S)_2 . HCl$, bildet mikroskopische Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 190 bis 191°. Das *Nitrosoderivat*, $C_9H_8ON_4S$, bildet gelbe Nädelchen, aus Benzol mittelst Ligroin, vom Schmelzp. 114 bis 115°. Das *Acetylderivat*, $C_{11}H_{11}ON_3S$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 148°. — *Phenylimido-c-methyl-n-methylthiobiazolin*,

$$\begin{array}{c} N\text{---}N.CH_3 \\ \cdot\cdot \quad \cdot \\ CH_3.C.S.C:NC_6H_5. \end{array}$$

Das Jodhydrat, $C_{10}H_{11}SN_3 . HJ$, bildet sich beim Erhitzen des Phenylimido-c-methylthiobiazolins mit Jodmethyl auf 100° und krystallisirt aus heifsem Methylalkohol in gelblich-weifsen Stäbchen vom Schmelzp. 198°. Die freie Base wird aus Benzol in weifsen, grünstichigen Säulen vom Schmelzp. 193 bis 194° erhalten. — Benzoylchlorid reagirt mit dem 4-Phenylthiosemicarbazid unter Bildung zweier Substanzen vom Schmelzp. 281° und 200° und von anscheinend derselben Zusammensetzung, $C_{14}H_{11}N_3S$, von denen keine basische, die höher schmelzende schwach saure Eigenschaften besitzt. — *4-Methylthiosemicarbazid*, $CH_3NH.CS.NH.NH_2$, aus

Methylsenföl und Hydrazinhydrat, krystallisirt aus heifsem Alkohol in balkenähnlichen Krystallen vom Schmelzp. 137 bis 138°. Löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Verhalten gegen Säuren und Alkalien wie das der Phenylverbindung. Die *Benzalverbindung*, $C_9H_{11}N_3S$, krystallisirt aus 50 proc. Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 160°. Die *Formylverbindung*, $C_3H_7ON_3S$, wird aus Alkohol in atlasglänzenden Stäbchen vom Schmelzp. 167 bis 168° erhalten. Löslich in warmem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. — *Methylimido-thiobiazolin*,

N——NH
HC.S.C:NCH₃.

Das *Chlorhydrat* entsteht aus der Formylverbindung vom Schmelzp. 167° durch Kochen mit Acetylchlorid. Rhombische Blättchen, aus heifsem Alkohol, vom Schmelzp. 245°. Die freie Base bildet eine strahlig-krystallinische, sich fettig anfühlende Masse vom Schmelzp. 65 bis 66°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin. — *Methylimido-n-methylthiobiazolin*, $C_4H_7N_3S$. Das Jodhydrat wird aus dem Methylimidothiobiazolin und Jodmethyl bei 100° erhalten und bildet farblose Stäbchen vom Schmelzp. 232 bis 233°. Die freie Base ist ein Oel. — *Methylimido-c-methylthiobiazolin*, $C_4H_7N_3S$, entsteht als Chlorhydrat durch Erhitzen des 4-Methylthiosemicarbazids mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Das Salz bildet rhombische Krystalle vom Schmelzp. 211 bis 212°, die freie Base sechseckige Krystalle vom Schmelzp. 112°. Die Base ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Chloroform unlöslich. Die *Nitrosoverbindung* bildet vierseitige Krystallblättchen vom Schmelzp. 56°. — *Methylimido-c-methyl-n-methylthiobiazolin*,

$$\begin{matrix} N\text{——}NCH_3 \\ CH_3.C.S.C:NCH_3. \end{matrix}$$

Das Jodhydrat entsteht durch Digestion der vorher beschriebenen Base mit Jodmethyl bei 100°. Stäbchen, aus Alkohol, vom Schmelzp. 150 bis 151°. Die freie Base krystallisirt aus heifsem Chloroform in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 248 bis 249°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. — *4-Allylthiosemicarbazid*, $C_3H_5.NH.CS.NH.NH_2$, aus Allylsenföl und Hydrazinhydrat, bildet Nadeln vom Schmelzp. 98 bis 99°. Löslich in warmem Wasser, kaltem Alkohol und siedendem Chloroform, unlöslich in Aether. Die *Benzalverbindung*,

$C_{11}H_{13}N_3S$, bildet seideglänzende verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°, die *Salicylalverbindung*, $C_{11}H_{13}ON_3S$, Nadeln aus Benzol, schmilzt bei 149 bis 150°, die *Cinnamylidenverbindung*, $C_{13}H_{15}N_3S$, Nadeln aus Methylalkohol, bei 165 bis 166°, die *m-Nitrobenzalverbindung*, $C_{11}H_{12}O_2N_4S$, Nadeln aus Chloroform, bei 163°, die *Formylverbindung*, $C_5H_9ON_3S$, sechsseitige Tafeln aus Methylalkohol, bei 128 bis 129°. — *Allylimidothiobiazolin*,

N——NH
.. .
CH.S.C:NC_3H_5.

Das Chlorhydrat entsteht beim Erwärmen der Formylverbindung mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade und bildet Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130°. Die freie Base wird aus heifsem Aether in Kryställchen vom Schmelzp. 73° erhalten. Die *Acetylverbindung*, $C_7H_9ON_3S$, bildet Blättchen vom Schmelzp. 57°. — *Allylimido-n-methylthiobiazolin*, $C_6H_9N_3S$. Das Jodhydrat entsteht durch Erhitzen des Allylimidothiobiazolins mit Jodmethyl auf 100° und bildet prismatische Stäbchen vom Schmelzp. 176 bis 177°. Die freie Base ist ein Oel. — *Allylimido-c-methylthiobiazolin*, $C_6H_9N_3S$. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen des Thiosemicarbazids mit Acetylchlorid und schmilzt bei 172 bis 173°. Die freie Base bildet Blättchen. Das *Acetylderivat*, $C_8H_{11}ON_3S$, schmilzt bei 77 bis 78°. — *Allylimido-c-methyl-n-methylthiobiazolin*, $C_7H_{11}N_3S$. Das Jodhydrat, vierseitige Stäbchen vom Schmelzp. 115 bis 116°, wird aus dem Allylimido-c-methylthiobiazolin und Jodmethyl bei 100° erhalten. Die freie Base ist ölförmig. — *Benzoyl-4-allylthiosemicarbazid*, $C_3H_5NH.CS.NH.NH.CO.C_6H_5$, aus dem Thiosemicarbazid und Benzoylchlorid, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 171° und geht durch Einwirkung von Acetylchlorid in das Chlorhydrat des *Allylimido-c-phenylthiobiazolin* über. Das Salz, Stäbchen aus Wasser, schmilzt bei 113°, die freie Base, $C_{11}H_{11}N_3S$, Stäbchen, bei 115°, das *Acetylderivat*, $C_{13}H_{13}ON_3S$, Säulen, bei 123 bis 124°, das *Nitrosoderivat*, $C_{11}H_{10}ON_4S$, hexagonale Krystalle, bei 95°. *Min.*

M. Jaffé und B. Kühn. Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin [1]. — Schichtet man käufliches Aethylendiamin (10 g) auf 200 g Chloroform und setzt tropfenweise Thiophosgen (16 g) hinzu unter Kühlung, so scheidet sich in heftiger Reaction eine gelblich-schmierige Masse ab, welche vorwiegend aus einem Gemenge von salzsaurem und schwefelwasserstoffsaurem Aethylen-

[1] Ber. 27, 1663—1666.

diamin und dem salzsauren Salze einer Base, $C_6H_{10}N_4S$, besteht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2CSCl_2 + 2C_2H_4(NH_2)_2 = C_6H_{10}N_4S + 4HCl + H_2S$. Die neue Base krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserhellen, rhombischen Prismen vom Schmelzp. 218 bis 220° oder in Nadeln vom Schmelzp. 227°. Beide Modificationen geben völlig identische Derivate. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt sehr leicht den Schwefel ab, z. B. durch Kochen in wässeriger Lösung, glatt durch Einwirkung gelinder Oxydationsmittel, wie kalten Bromwassers und wässerigen Wasserstoffsuperoxyds, zeigt nicht die Reactionen primärer und secundärer Amine, giebt kein Benzoylderivat, bildet aber mit Mineralsäuren Salze. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_{10}N_4S.HCl$, weifse Blättchen, schmilzt bei 270°, das *Nitrat*, $C_6H_{10}N_4S.HNO_3$, feine Nadeln, bei 246 bis 247°, das *Sulfat*, $C_6H_{10}N_4S.H_2SO_4$, weifse Nadeln, bei 230 bis 231°, das *Pikrat*, $C_6H_{10}N_4S.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, Nadeln, bei 229 bis 230°. Die Base liefert ferner die Doppelverbindungen $C_6H_{10}N_4S.HgCl_2$ und $C_6H_{10}N_4S.HCl.2HgCl_2$. Hinsichtlich der Constitution der Base entspricht der leichten Abspaltbarkeit des Schwefels am besten die Formel I. Der Körper ist entstanden zu denken aus dem bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Aethylendiamin gebildeten Diäthylendithioharnstoff,

$$\begin{array}{c} CH_2.NH.CS.NH.CH_2 \\ \cdot \qquad\qquad\qquad \cdot \\ CH_2.NH.CS.NH.CH_2, \end{array}$$

durch Austritt von Schwefelwasserstoff aus seiner tautomeren Form II.

I.
$$\begin{array}{l} CH_2.N:C.NH.CH_2 \\ | \qquad\quad \cdot \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad S \\ \qquad\quad \cdot \\ CH_2.NH.C:N{-}{-}CH_2 \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_2.N:C.NH.CH_2 \\ \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad SH \\ \qquad\quad SH \\ \qquad\quad \cdot \\ CH_2.NHC:N{-}{-}CH_2 \end{array}$$

III. (Doppelring mit vier N)

Die Tendenz des siebengliederigen Doppelringes zum Uebergang in ein stabileres, sechsgliederiges Ringsystem (III.) mit vier Stickstoffatomen hat die leichte Eliminirung des Schwefels zur Folge. Die schwefelfreie Verbindung $C_6H_{10}N_4$ wurde als Bromhydrat, $C_6H_{10}N_4.HBr$, erhalten, welches aus Alkohol durch Aether in Krystallnadeln gefällt wird. Propylendiamin reagirt in ähnlicher Weise wie Aethylendiamin. Mit Trimethylendiamin wurden nur negative Resultate erhalten. *Min.*

Indol- und Carbazolgruppe.

Moses Kann und Julius Tafel. Ueber die Oxydation hydrirter Indole [1]). — Die hydrirten Indole werden durch Destillation mit Silbersulfat in die nicht hydrirten zurückverwandelt. Das Silbersulfat zersetzt sich dabei nach der Gleichung $Ag_2SO_4 = Ag_2 + SO_2 + O_2$, so dafs auf 2 Mol. der Base nur 1 Mol. Silbersulfat nothwendig ist. *Dihydromethylketol* liefert bei der Destillation mit Silbersulfat und Kieselguhr Methylketol; aus *Dihydroskatol* erhält man Skatol. *Min.*

Francis R. Japp und T. S. Murray. Darstellung von 2':3'-Diphenylindolen aus Benzoin und primären aromatischen Aminen [2]). — Verfasser erhielten 2-3-Diphenylindol, als sie Benzoin, Anilin und Chlorzink erhitzten:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} CH(OH).C_6H_5 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.C.C_6H_5 \\ | \quad \| \\ NH-C.C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Analoge Verbindungen wurden aus Benzoin und den Toluidinen, sowie Naphtylaminen dargestellt. Von Bischler und Fireman [3]) sind nun alle diese Indole mit Ausnahme des Diphenyl-α-naphtoindols durch Einwirkung von Desylbromid auf primäre aromatische Amine erhalten worden. Es entstehen zunächst Desylanilide, die auch Voigt [4]) schon beschrieben hat. Diese Desylanilide wurden nun nicht, wie Bischler und Fireman annehmen, durch Kochen mit Amin in Indole verwandelt, sondern erst dann, wenn ein halogen-wasserstoffsaures Salz des Amins gleichzeitig zugegen ist. Verfasser haben nun folgende Indolderivate dargestellt und beschrieben. *2-3-Diphenylindol*, $C_{20}H_{15}N$, farblose Nadeln, Schmelzp. 123 bis 124°, giebt eine *Acetonverbindung*, $C_{20}H_{15}N . C_3H_6O$. *2-3-Diphenyl-o-toluindol*, $C_{21}H_{17}N$. Aus Petroläther erhält man die Verbindung in flachen Prismen, die bei 100 bis 101° schmelzen. Bleiben diese Krystalle längere Zeit liegen, so schwankt dann der Schmelzpunkt zwischen 128 und 136°. Nach den verschiedensten Methoden dargestelltes Diphenyl-o-toluindol zeigte dieses eigenthümliche Verhalten. Verfasser unterscheiden folgende krystallinische Modificationen: α) Flache Prismen, Schmelzp. 102°. β) Dicke, tafelförmige Krystalle, Schmelzp. 128° und γ) Krystallform vom Schmelzp. 136°. Auch eine *Acetonverbindung*, $C_{21}H_{17}.N.C_3H_6O$, bildet das genannte Indol. *2-3-Diphenyl-p-toluindol*,

[1]) Ber. 27, 826—827. — [2]) Chem. Soc. J. 65, 889—899. — [3]) Ber. 26, 1336; JB. f. 1893, S. 1736 ff. — [4]) J. pr. Chem. [2] 31, 544 und 34, 2; JB. f. 1885, S. 867; f. 1886, S. 1653 ff.

$C_{21}H_{17}N$. Nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 152 bis 153°, giebt eine *Acetonverbindung*, $C_{21}H_{17}N.C_3H_6O$. *2-3-Diphenyl-α-naphtoindol*, $C_{24}H_{17}N$. Nadeln. Schmelzp. 140 bis 141°. Giebt mit Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon Verbindungen. *2-3-Diphenyl-β-naphtoindol*, $C_{24}H_{17}N$. Prismen von grüner Farbe. Schmelzp. 166 bis 167°. Zum Schlufs geben Verfasser noch einige Farbenreactionen für diese Diphenylindole an. *Tr.*

Br. Lachowicz. Zur Einwirkung der Anilinbasen auf Benzoin [1]). — In einer früheren Arbeit [2]) hatte Verfasser neben den Benzilbiderivaten der Aniline auch solche des Benzoins beschrieben. Bei Wiederholung der Untersuchungen stellte es sich heraus, dafs aus Versehen die Analysen der vier Benzilbiderivate für solche der Benzoinderivate ausgeführt und als solche gehalten wurden. Die für Benzoinbiderivate der Anilinbasen beschriebenen Körper sind nicht die intermediären Verbindungen, sondern *Diphenylindole*, identisch mit denen, die Japp und Murray, Bischler und Fireman auf anderem Wege erhalten haben. Aus salzsaurem Anilin und Benzoinanilid bildet sich das *α-β-Diphenylanilindol* vom Schmelzp. 125°. Diese Verbindung entsteht neben dem *α-β-Diphenyl-p-toluindol* vom Schmelzp. 155° bei Anwendung von salzsaurem p-Toluidin. Aus letzterem Salz und Benzoin-p-toluid bildet sich das bei 155 bis 156° schmelzende α-β-Diphenyl-p-toluindol. Endlich entstehen bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Benzoin-p-toluid die beiden oben genannten Indole, die sich durch Umkrystallisiren von einander trennen lassen. *Min.*

O. Hinsberg und J. Rosenzweig. Synthese von Indol- und Glycocollderivate [3]). — Glyoxalnatriumbisulfit reagirt leicht mit primären und secundären Aminbasen beim Erwärmen in verdünnt-alkoholischer Lösung. Je nach der angewendeten Aminbase erhält man Derivate des Glycocolls oder Indolsulfosäure:

$$\text{I. } (NaSO_3)(OH)CH.CH(SO_3Na).OH + 2RNH_2 = RHN.CO.CH_2.NHR + 2NaHSO_3 + H_2O.$$

$$\text{II. } (NaSO_3)(OH)CH.CH(SO_3Na).OH + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CH}}{\gg}C.SO_3Na + 2H_2O + NaHSO_3.$$

— *o-Toluid der o-Toluidoessigsäure*, $C_7H_7.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$, bildet sich aus o-Toluidin und Glyoxalnatriumbisulfit. Weifse Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 94°. — *Dicarbonsäure des Anilids der Anilidoessigsäure*, $CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$, aus Anthranilsäure und Glyoxalnatriumbisulfit. Farb-

[1]) Monatsh. Chem. 15, 402—403. — [2]) Daselbst 14, 279; JB. f. 1893, S. 1460. — [3]) Ber. 27, 3253—3258.

lose Nädelchen aus Alkohol oder Nitrobenzol. Zersetzt sich bei 250°. Neben der Dicarbonsäure entsteht die *o-Carbonsäure der Anilidoessigsäure*, $COOH.CH_2.NH.C_6H_4.COOH$, welche aus Wasser in flachen Prismen vom Schmelzp. 207° krystallisirt und auch aus Anthranilsäure und Monochloressigsäure entsteht. — *Piperid der Piperidoessigsäure*, $C_{12}H_{22}ON_2$, aus Piperidin und Glyoxalnatriumsulfit. Wasserhelle Pyramiden, aus Aether. Schmelzp. 51°. Das Platindoppelsalz zersetzt sich bei 212°. — Die *n-Aethyl-β-naphtindolsulfosäure*, aus Aethyl-β-naphtylamin, liefert ein Silbersalz, $C_{14}H_{12}O_3NSAg$, braune Nädelchen. — *n-Aethyl-β-naphtindol*, $C_{14}H_{13}N$, entsteht beim Kochen einer Lösung von äthylnaphtylindolsulfosaurem Natron mit Salzsäure. Weifse Nadeln, aus Alkohol, Schmelzp. 73°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — *n-Methylindolsulfosaures Natrium*, $C_9H_8NSO_3Na$, bildet sich neben Methylphenylglycocoll beim Erwärmen von Monomethylanilin und Glyoxalnatriumbisulfit in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Weifse Blättchen, aus Wasser. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in n-Methyloxindol, C_9H_8ON, Nadeln, aus Ligroin, Schmelzp. 89°, übergeführt. Beim Behandeln des n-methylindolsulfosauren Natrons mit Brom und Alkali erhält man ein Gemenge zweier Isatine. Das Methyloxindol liefert mit Bromwasser eine bei ca. 190° schmelzende Verbindung. — Die Reactionsverhältnisse der bisher untersuchten Basen sind folgende. Glycocollderivate geben: Benzylamin, Piperidin, Anilin, o- und p-Toluidin, o-Amidobenzoësäure, Methylanilin (zum Theil). Indolderivate geben: α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Aethylnaphtylamin, Methylanilin (zum Theil), Aethylanilin. *Min.*

C. U. Zanetti und E. Levi. Ueber Tetrahydrocarbazol[1]). — In einer früheren Arbeit von C. U. Zanetti wurde erwiesen, dafs bei der Reduction des Carbazols nur einer der aromatischen Kerne reducirt wird und dafs das auf diese Weise entstandene Tetrahydrocarbazol, wie die substituirten Indole, durch schmelzendes Kali Indolcarbonsäure liefert. Die Analogie zwischen Tetrahydrocarbazol und den Indolen tritt nun noch deutlicher hervor durch die Ueberführung des ersteren in ein Acridinderivat, genau wie die Verbindungen der Pyrrol- und der Indolreihe in Derivate des Pyridins resp. Chinolins übergehen. Diese Ueberführung geschieht, wenn man *Tetrahydrocarbazol* mit Jodmethyl im Autoclaven bei 120 bis 140° erhitzt. Die Reactionsmasse wird zuerst durch

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 111—118.

Wasserdampfdestillation von überschüssigem Jodmethyl befreit, dann alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat gewinnt man ein bei 170 bis 182° unter 23 mm Druck übergehendes Oel, welches zum gröfsten Theil in Salzsäure löslich ist. Durch Behandlung mit salpetriger Säure konnten aus dem Oele die darin enthaltenen kleinen Mengen secundärer Basen abgeschieden werden, deren Untersuchung nicht ausgeführt wurde. Die Hauptmenge des Oeles wird nicht durch die salpetrige Säure verändert und bleibt in der salzsauren Lösung gelöst, aus welcher eine unter 14 mm Druck bei 160 bis 165° übergehende Base $C_{14}H_{17}N$ isolirt werden kann. Das Chloroplatinat derselben stellt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ziegelrothe, bei 204 bis 208° schmelzende Nädelchen dar. Das Tetrahydrocarbazol vermag unter Umständen auch mit dem Chloroform zu reagiren. Man löst ersteres in Natriumäthylat auf, giebt zu der kalten Lösung Chloroform hinzu und erhitzt zum Kochen. Die Masse wird nach dem Verjagen des unangegriffenen Chloroforms in 20 proc. Salzsäure gelöst, die Lösung alkalisch gemacht, mit Aether extrahirt und der Rückstand der Aetherextractionen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf die Weise weifse Krystalle vom Schmelzp. 158 bis 159°, denen die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NCl_2$ zukommt. Der Körper hat schwach basische Eigenschaften und giebt deshalb mit Gold- und mit Platinchlorid leicht zersetzliche Doppelsalze. Während der durch Jodmethyl entstehende Körper ein am Stickstoff methylirtes *Hexahydroacridin* darstellt, ist die soeben besprochene Verbindung wahrscheinlich ein chlorirtes Hexahydroacridin, welches die beiden Chloratome an dem zu dem Stickstoffatom in p-Stellung befindlichen Kohlenstoff enthält. Jodmethyl und Chloroform reagiren demnach in ganz analoger Weise, eine Thatsache, die bis jetzt noch nicht beobachtet war. *Mio.*

G. Carrara. Ueber eine Farbreaction des Carbazols [1]). — Erhitzt man wenige Minuten lang auf dem Wasserbade 1 Mol. Salicylaldehyd und 2 Mol. Carbazol mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Schwefelsäuremonohydrat, so erhält man eine intensiv blauviolett gefärbte Masse. Die Reaction ist beendet, wenn die Reactionsmasse vollständig in Wasser löslich ist. Um den Verlauf der Reaction aufzuklären, wurde Alles in Wasser gelöst und mit Wasserdampf destillirt; das Destillat enthielt nur Spuren von unverändertem Carbazol und von Salicylsäure. Die zurück-

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 535—540.

gebliebene stark gefärbte Lösung wurde in der Wärme mit $BaCO_3$ behandelt, sie entfärbte sich fast vollständig; Hinzufügen einer Mineralsäure rief die ursprüngliche Färbung von neuem hervor. Das durch Verdampfen der Lösung gewonnene Baryumsalz wurde fractionirt analysirt: die erste Fraction bestand aus dem Baryumsalz der Carbazoldisulfonsäure, die zweite aus einer Mischung des Baryumsalzes derselben Säure mit demjenigen der Monosulfonsäure; die letzte Fraction endlich enthielt ein Baryumsalz, ($C_{31}H_{30}O_7N_2S_2Ba$) (!), welches in Wasser sehr leicht löslich war. Die so erhaltene fast farblose Lösung wird beim Hinzufügen von Mineralsäuren sehr intensiv gefärbt. Die weiteren Versuche, welche angestellt worden sind, um Näheres über die Natur des Farbstoffes zu erfahren, haben kein positives Resultat geliefert *Mio.*

Pyridingruppe.

R. Stoermer und O. Burkert. Ueber das Piperidoacetal[1]). — Durch Erhitzen von Piperidin mit Monochloracetal unter Rückflufskühlung auf dem Sandbade entsteht *Piperidoacetal* nach der Gleichung: $2\,C_5H_{10}NH + CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 = C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 + C_5H_{11}N.HCl$. Die Base siedet bei 219 bis 221°. Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{23}O_2N.HCl$, ist sehr zerfliefslich. Das Platindoppelsalz, $[C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2HCl]_2PtCl_4$, orangefarbene Nadeln, schmilzt bei 134°, das Goldsalz, $C_5H_{10}N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2.HCl.AuCl_3$, hellgelbe Blättchen, bei 96°, das *Jodmethylat* bei 119°, das *Jodäthylat* bei 123°. Die Base reducirt Silberlösung leicht in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Erhitzen. *Min.*

Ladislaus Niemilowicz. Ueber die α-Epichlorhydrinpiperidinverbindungen[2]). — Aus Piperidin und α-Epichlorhydrin erhält man bei Gegenwart von Wasser das *(1)-Chlorhydrinpiperidin*, $C_5H_{10}N.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$, eine dicke, farblose, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit. Das Chlorhydrat krystallisirt in langen Säulen vom Schmelzp. 156,5°, das Platindoppelsalz, $(C_8H_{16}NOCl)_2 + 2\,HCl + PtCl_4$, bildet gelbe Säulen und Büschel vom Schmelzp. 189°. Beim Erwärmen des Chlorhydrinpiperidins in ätherischer Lösung mit gepulvertem Aetznatron entsteht *α-Epipiperidinhydrin*, $C_5H_{10}N.CH_2.\underline{CH.CH_2.O}$, eine farblose, leicht flüssige Base vom Siedep. 198°, welches mit wässeriger Salzsäure ein stereoisomeres *(2)-Chlorhydrin-*

[1]) Ber. 27, 2016—2018. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 118—131.

piperidin bildet. Letzteres liefert ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 189°, welches aber nicht in Säulen, sondern in goldgelben Blättchen krystallisirt und in Wasser viel leichter löslich ist, als das Salz der isomeren Verbindungen. — *Piperidiniumhydrinchlorid*:

$$HO.CH\begin{cases} CH_2.Cl \\ CH_2.N < {CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2} > CH_2, \end{cases}$$

bildet sich beim Erwärmen der ätherischen Lösung des (1)-Chlorhydrinpiperidins. Weiſse, cholesterinartige Krystalle vom Schmelzp. 141°; sehr leicht löslich in Wasser, hygroskopisch, unlöslich in wasserfreiem Aether. Das Platinsalz, $(C_8H_{16}ONCl)_2 + PtCl_4$, krystallisirt in Prismen und Rhomben. — *Biolin* (Diepiperidinhydrin):

$$O < {C_5H_{10}N.CH_2.CH.CH_2 \atop CH_2.CH.CH_2.NC_5H_{10}} > O,$$

entsteht beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Piperidiniumhydrinchlorid mit Natronlauge. Fettglänzende, kleine Blättchen, aus verdünntem Alkohol oder Ligroin; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Schmelzp. 109°, Siedep. circa 350°. Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{30}O_2N_2 .2HCl.PtCl_4$, bildet nadelförmige Krystalle oder dendritische Formen und ist in Wasser schwer löslich. — *Chlorpiperiliumhydrin*:

$$HO.CH \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} Cl - N < {CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2} > CH_2,$$

bildet sich beim Erhitzen des trockenen Piperidiniumhydrinchlorids über den Schmelzpunkt oder durch Erwärmen der wässerigen Lösung auf 100°. Glasiger, amorpher, in Wasser leicht, in Aether gar nicht löslicher Körper. Beim Erwärmen an der Luft oxydirt er sich leicht und nimmt eine gelbliche bis bräunliche Farbe an. Das Platinsalz, $(C_8H_{16}NOCl)_2, PtCl_4$, ist schwer löslich und nicht krystallinisch. — *Symmetrisches Dipiperidinhydrin*, $C_{13}H_{26}ON_2$, entsteht durch Erwärmen von α-Epichlorhydrin mit überschüssigem Piperidin in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade. Krystallisirt schwer. Schmelzp. 11 bis 12°, Siedep. 288° bei 546 mm. Das Platinsalz, $C_{13}H_{26}ON_2 .2HCl.PtCl_4$, krystallisirt in Pyramiden oder in Blättchen und ist in Wasser schwer löslich. Dieselbe Base entsteht sowohl aus dem symmetrischen, als auch aus dem asymmetrischen Dichlorhydrin. *Min.*

A. Töhl u. F. Framm. Ueber das Sulfopiperidid und die durch Oxydation desselben entstehende Sulfo-δ-amidovaleriansäure [1]. — *Sulfopiperidid*, $SO_2(NC_5H_{10})_2$, entsteht durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Piperidin in ätherischer Lösung in der Kälte und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Grofse, blätterige Krystalle vom Schmelzp. 93°. Siedep. 230°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und Piperidin gespalten. Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessiglösung auf dem Wasserbade *Tetrabromsulfopiperidid*, $SO_2(NC_5H_8Br_2)_2$, derbe, glasglänzende Krystalle, aus Eisessig, Schmelzp. 203 bis 204°, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Einwirkung von Chlor auf das Sulfopiperidid in Eisessiglösung entsteht *Tetrachlorsulfopiperidon*, $SO_2[N.(CH_2)_2.(CHCl)_2CO]_2$, welches aus verdünntem Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 158° krystallisirt. Das Sulfopiperidid wird durch wässerige Permanganatlösung zu der *Sulfo-δ-amidovaleriansäure*, $SO_2[NH.(CH_2)_4.COOH]_2$, oxydirt. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 165°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Wird durch Erhitzen mit Wasser in Schwefelsäure und δ-Amidovaleriansäure gespalten. Die Salze enthalten $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das Baryumsalz schmilzt bei 246°, das Kupfersalz, blaugrünes Pulver, bei 232°, das Bleisalz, Blätter, bei 198°, der *Methylester*, $SO_2[NH.(CH_2)_4.CO.OCH_3]_2$, Blätter, bei 81 bis 82°, der *Aethylester*, $SO_2[NH.(CH_2)_4.CO.OC_2H_5]$, Blätter, bei 69°. Das *Anhydrid (Sulfopiperidon)*, $SO_2[N.(CH_2)_4CO]_2$, aus der Säure und Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus Aether in Prismen vom Schmelzp. 141°. *Min.*

Felix B. Ahrens. Ueber die Einwirkung von Chloroform und Aetzkali auf Piperidin [2]. — Beim Erwärmen eines Gemisches von Piperidin (25 g), Chloroform (36 g) und gepulvertem Aetzkali auf dem Wasserbade entsteht *Formylpiperidin*, $C_5H_{10}N.CHO$, nach den Gleichungen:

$$CHCl_3 + 3KOH = HCOOH + 3KCl + H_2O,$$
$$HCOOH + C_5H_{11}N = C_5H_{10}N.CHO + H_2O.$$

Die Base ist farb- und geruchlos und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Siedep. 220 bis 222°. Das Chlorhydrat,

[1]) Ber. 27, 2012—2016. — [2]) Daselbst, S. 2090—2091.

$C_6H_{11}NO.HCl$, bildet weifse, zerfliefsliche Nadeln, das Bromhydrat, Nadeln, schmilzt bei 103 bis 105°. Aus dem Chlorhydrat erhält man in concentrirter Lösung das Salz $[(C_6H_{11}NO)_2.(C_6H_{11}ON.HCl)_2]PtCl_4$ vom Schmelzp. 169 bis 170°, in verdünnter Lösung das normale Chloroplatinat $(C_6H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Das Goldsalz bildet Krystalle von der Formel $C_6H_{11}ON.HCl.AuCl_3$; mit Sublimatlösung erhält man Krystalle vom Schmelzp. 147 bis 149°. *Min.*

Felix B. Ahrens. Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Acetessigester[1]). — Beim Vermischen von Piperidin mit Acetessigester tritt lebhafte Reaction ein, welche durch mehrstündiges Kochen, besser durch Erhitzen auf 200°, zu Ende geführt wird. Aus dem Reactionsproduct wird durch Destillation *Acetpiperidin*, $C_5H_{10}N.C_2H_3O$, gewonnen. Farb- und geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältnifs mischbare Flüssigkeit. Siedep. 224°. Heifse, concentrirte Säuren und Alkalien zerlegen die Base in Piperidin und Essigsäure. Das Chlorhydrat, $C_5H_{10}N(C_2H_3O).HCl$, lange Nadeln, schmilzt bei 95°, das Bromhydrat, Nadeln, bei 131 bis 133°, das Platindoppelsalz, rothe Krystalle, bei 107 bis 109°, das Golddoppelsalz, matte Krystalle, bei 67 bis 68°; das Quecksilberdoppelsalz, $C_5H_{10}N.C_2H_3O.HCl + 3HgCl_2$, bildet ziemlich lösliche Krystalle. *Min.*

A. Ladenburg. Ueber das Isopipecolin und den asymmetrischen Stickstoff[2]). — Verfasser hat früher[3]) gezeigt, dafs das Coniin neben den drei durch die Theorie angezeigten Isomeren dem *d*-, *l*- und *r*- (racemischen) Coniin noch in einer vierten stereoisomeren Form (Isoconiin) auftritt, deren Existenz wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Stickstoffs bedingt ist. Die Versuche, Stickstoffverbindungen, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, in optisch isomere Körper zu spalten, haben bisher beim Methylanilin, Tetrahydropyridin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin negative Resultate geliefert. Das *Tetrahydroisochinolinbitartrat* bildet gut ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 140 bis 142°, die nach H. Traube rhombisch-hemiëdrisch krystallisiren; $a:b:c = 0,95008:1:1,80913$. Die Untersuchung der schwächer drehenden Base, welche bei der Destillation des d-α-Pipecolinchlorhydrats mit Zinkstaub entsteht, wurde fortgesetzt und jeder Zweifel an der Existenz des *Isopipecolins* beseitigt. Daraus glaubt Verfasser

---

[1]) Ber. 27, 2088—2089. — [2]) Daselbst, S. 853—858. — [3]) Ber. 26, 854; JB. f. 1893, S. 1752 ff.

folgern zu dürfen, dafs alle α-substituirten Piperidinbasen bei der Destillation ihrer Chlorhydrate mit Zinkstaub in Isoverbindungen übergehen. *Min.*

A. Ladenburg. Die Spaltung von β-Pipecolin und Tetrahydrochinaldin in ihre optischen Isomeren[1]. — Das *β-Picolin* wurde nach der verbesserten Methode von Zanoni dargestellt, durch Erhitzen mit 10 Proc. Benzaldehyd und 2 Proc. Chlorzink auf 230° von α-Picolin befreit und dann durch Reduction mit Natrium und Alkohol in *β-Pipecolin* (Siedep. 124 bis 126°) übergeführt. Zur Spaltung in die beiden optisch isomeren Formen wurde die Base in ihr Bitartrat verwandelt. Durch mehrfache Umkrystallisation bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Salz vom Schmelzp. 170 bis 172° erhalten. Die Krystalle sind nach W. Traube monoklin-hemimorph ($a:b:c = 1,27403:1:0,73645$, $\beta = 98^\circ 18'$), die Hemimorphie geht aus der Gestalt und Anordnung der Aetzfiguren auf den Klinodomenflächen hervor. Die aus dem Tartrat abgeschiedene Base zeigte Siedep. 124° und α_D bei 25° = — 3,98°. — Das *Tetrahydrochinaldin* wurde aus Chinaldin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Siedep. 250° (corr.). Das Chlorhydrat schmilzt bei 196°. Das Bitartrat hat den constanten Schmelzp. 94°; die Krystalle sind monoklinhemimorph ($a : b : c = 1,37956 : 1 : 1,05254$, $\beta = 118^\circ 38'$). Bei einem Theile der Krystalle findet sich am Ende nur das Prisma, bei anderen nur das Klinodoma ausgebildet; hieraus geht hervor, dafs die Krystalle hemimorph sind. Die aus dem Tartrat abgeschiedene Base hat $\alpha_D = 55^\circ 99'$. *Min.*

A. Ladenburg. Krystallform des weinsauren β-Pipecolins[2]. — In einer früheren Mittheilung[3] hat Verfasser durch ein Versehen die Krystallform des rechtsweinsauren d-α-Pipecolins statt der des rechtsweinsauren l-β-Pipecolins angegeben. Das letztere krystallisirt nach H. Traube rhombisch-hemiëdrisch; $a : b : c = 0,28801 : 1 : 0,30255$. *Min.*

A. Ladenburg, M. Mugdan und O. Brzostovicz. Ueber die Constitution des Dimethylpiperidins und seiner Homologen[4]. — Verfasser haben die Beobachtung gemacht, dafs das Dimethylconiin optisch activ ist. Da weder Merling's Formel (I), noch diejenige von Ladenburg (II) zu einem Gebilde mit asymmetrischem Kohlenstoff führt, so sind diese beiden Formeln als unrichtig zu verwerfen.

---

[1] Ber. 27, 75—78. — [2] Daselbst, S. 1409—1410. — [3] Siehe das vorangehende Referat. — [4] Ann. Chem. 279, 344—366.

I. CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C $CH:CH.C_2H_5$ / $N(CH_3)_2$

II. CH_2 / H_2C CH / H_2C $CH.CH_2.C_2H_5$ / $N(CH_3)_2$

III. CH_2 / HC CH_2 / H_2C $CH.CH_2.C_2H_5$ / $N(CH_3)_2$

Auch die Formel III kann dem Dimethylconiin nicht zukommen, weil sie erfordert, dafs das Dimethylconiin sich bei der Behandlung mit Salzsäure wie Dimethylpiperidin verhält und ein Pyrrolidinderivat liefert, was nicht der Fall ist. Für das Dimethylconiin bleibt also nur die Formel IV übrig, denn auch die Formel V ist, weil sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, ausgeschlossen. — Ferner wurde aus einem optisch activen Pipecolin ein optisch actives Dimethylpipecolin dargestellt, welchem die Formel VI zugeschrieben werden mufs.

IV. CH_2 / H_2C CH_2 / HC — $CH.CH_2.C_2H_5$ / $N(CH_3)_2$

V. CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C — $C.CH_2.C_2H_5$ / $N(CH_3)_2$

VI. CH_2 / H_2C CH_2 / HC ··· $CH.CH_3$ / $N(CH_3)_2$

Nach dieser Formel ist das Dimethyl-α-pipecolin ein Abkömmling eines c-Pentans; sie ist den von J. Wislicenus aus Adipinketon und von Semmler aus Methyladipinketon gewonnenen Basen verwandt. *Experimenteller Theil.* Zur Darstellung von *Dimethylpiperidin* werden je 10 g Piperidinchlorhydrat mit 10 g absolutem Methylalkohol im Rohre zehn Stunden lang auf 250° erhitzt. Die Base siedet bei 117 bis 120°. Das Platindoppelsalz, $(C_7H_{16}NCl)_2PtCl_4$, bildet rothe, durchsichtige Krystalle, aus heifsem Wasser. Das Goldsalz, $C_7H_{16}NHClAuCl_3$, krystallisirt aus heifser Salzsäure in feinen, gelben Nadeln. Zur Darstellung von *Dimethylpyrrolidin* wurde in salzsaures Dimethylpiperidin bei Erhitzung bis auf 220° so lange Salzsäuregas eingeleitet, als Chlormethyl entwich. Dann wurde der HCl-Strom unterbrochen und weiter erhitzt. Es destillirte das Dimethylpyrrolidin (Siedep. 98 bis 101°, spec. Gew. bei 0° = 0,8089, bei 15° = 0,7968), dessen Platinsalz, $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, bei 222 bis 225° unter Zersetzung schmilzt. Durch Behandlung mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung und Zersetzung des entstandenen Trimethylpyrrolidiniumjodürs mit Silberoxyd wird das Dimethylpyrrolidin in Dimethylpiperidin verwandelt. Beim Einleiten von HCl-Gas über salzsaures Dimethylpyrrolidin unter Erhitzen bis auf 220° erhält man das zuerst von Tafel u. Neu-

gebauer aus dem Anhydrid der γ-Amidovaleriansäure dargestellte *α-Methylpyrrolidin*. Das *Quecksilbersalz* dieser Base, $C_5H_{11}NHCl . 5HgCl_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in durchsichtigen Prismen, das Platindoppelsalz, $(C_5H_{11}NHCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$, in feinen Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 173°; das normale Goldsalz, $C_5H_{11}N . HCl . AuCl_3$, Nadeln aus Wasser, schmilzt bei 212°. — Aus Coniin von $[\alpha]_D = 11{,}06$ wurde durch Behandlung mit Jodmethyl und Kali in alkoholischer Lösung unter Kühlung ein *Dimethylconiin* vom Siedep. 181 bis 182°, vom spec. Gew. 0,7902 bei 20° und von $[\alpha]_D = 17{,}04$ erhalten. Dasselbe läfst sich nicht wie Dimethylpiperidin durch Salzsäure in eine Pyrrolidinverbindung verwandeln, sondern regenerirt dabei Coniin. — Durch Methylirung von l-Pipecolin ($[\alpha]_D = -18{,}75°$) wurde ein *Dimethylpipecolin* (Formel VI) vom Siedep. 142 bis 143° erhalten, welches eine Drehung von — 2,63° zeigte. — Durch Behandeln von Dimethylconiin mit Jod in alkoholischer Lösung erhält man *Dimethylconiinjodür*, $C_{10}H_{21}NJ_2$, welches aus heifsem Wasser in weifsen Warzen vom Schmelzp. 184° (unter Zersetzung) krystallisirt. Durch Schütteln des Jodürs mit Chlorsilber entsteht ein *Chlorojodür*, welches mit Platinchlorid ein schwer lösliches Salz, $(C_{10}H_{21}NJCl)_2PtCl_4$, bildet und rechtsdrehend ist. Zwischen Dimethylpiperidin, $CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N(CH_3)_2$, einerseits und Dimethylpipecolin und Dimethylconiin andererseits zeigt sich also eine grofse Analogie, namentlich gilt dies hinsichtlich der Bildungsweise der drei Körper und ihrer Additionsfähigkeit von Salzsäure und Jod. Dieser Analogie tragen die oben angegebenen Formeln dieser Körper keine oder jedenfalls nur sehr unvollständig Rechnung und es fragt sich, ob wirklich die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs so fest begründet erscheint, um die Aufstellung obiger Formeln zu rechtfertigen. Im Gegensatz zu Baeyer[1]) glaubt Ladenburg, dafs diese Frage bejaht werden mufs. — Verfasser machten den Versuch, Dimethylpiperidin in zwei optisch active Verbindungen durch fractionirte Krystallisation des Bitartrats zu spalten. Die durch Zerlegung des Salzes gewonnene Base erwies sich aber als *vollständig inactiv*. *Min.*

G. de Sanctis. Vorkommen von Coniin in Sambucus nigra[2]). — Die allbekannte Thatsache, dafs die Decocte der Stengel und Blätter von Sambucus nigra eine erregende Wirkung auf das Nervensystem haben, veranlafste den Verfasser, unter dem Mikro-

---

[1]) Ber. 27, 436; dieser JB., S. 1749 ff. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 3, II, 373—376.

skop nach dem activen Princip von Sambucus zu suchen. Dabei stellte sich heraus, dafs einige die Fibrovasalstränge begleitenden Zellen bei der Behandlung mit Jodkaliumlösung einen braunen Niederschlag geben, der bei nachträglicher Behandlung mit Salzsäure nicht verschwindet. Hierdurch von dem Vorkommen eines Alkaloids überzeugt, suchte Verfasser dasselbe zu isoliren. Die schliefslich gewonnene Substanz ist, frisch bereitet, eine farblose Flüssigkeit, ölförmig, leichter als Wasser, von penetrantem und unangenehmem Geruch. Das Oel färbt sich bald braun. Das Chlorhydrat krystallisirt in grofsen, farblosen, sehr zerfliefslichen Blättchen; am Lichte färbt sich das Salz braunroth. Das Chloraurat ist ein gelbes, krystallinisches Pulver; das Chloroplatinat krystallisirt in viereckigen Prismen von der Formel $(C_8H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Alle Eigenschaften der gefundenen Base, sowie die Zusammensetzung des Chloroplatinats sprechen für das Vorhandensein von *Coniin*. Das Alkaloid aus Sambucus hat dieselben physiologischen Eigenschaften, wie das Alkaloid aus Conium maculatum. *Min.*

A. Ladenburg. Ueber reines d-Coniin[1]. — Das *Bitartrat des d-Coniins* schmilzt bei 56°. Die aus dem Salze regenerirte Base zeigte den Siedep. 166 bis 167° und $[\alpha]_D = 15,6°$. Genau dieselbe Zahl hat Schiff[2]) für das Drehungsvermögen von *d-Coniin* angegeben. Das Platinsalz der Base ist in Alkoholäther vollständig löslich und bildet Krystalle. *Min.*

A. Ladenburg. Ueber reines d-Coniin. II.[3]. — Verfasser hat[4]) das Drehungsvermögen des vermeintlich reinen, aus natürlichem Coniin gewonnenen, nach der Weinsäuremethode gereinigten d-Coniin zu $[\alpha]_D = 15,6°$ angegeben. Da indessen das natürliche Coniin mit i-Coniin verunreinigt sein konnte, und die Trennungsmethode mit Hülfe der Weinsäure sich bei der Trennung von d-Pipecolin und d-Isopipecolin nicht bewährt hat, so geht Verfasser, um ganz reines d-Coniin zu erhalten, von der synthetischen racemischen Verbindung vom Siedep. 165 bis 169° aus. Die Spaltung des r-Coniins in seine beiden optischen Componenten geschah wieder durch d-Weinsäure, nur wurde das *d-weinsaure d-Coniin* mehrmals umkrystallisirt, bis er den Schmelzp. 56 bis 57° zeigte. Die aus diesem Salze abgeschiedene Base zeigte den Siedep. 167,7° (corr.), das spec. Gew. 0,8438 bei 23° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 18,3°$. Die früher gefundenen Zahlen werden nur durch die Anwesenheit von Isoconiin erklärlich. *Min.*

---

[1]) Ber. **27**, 858—859. — [2]) Ann. Chem. **166**, 94. — [3]) Ber. **27**, 3062—3066. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat.

Richard Wolffenstein. Ueber Coniin [1]). — Das Coniin ist in vier stereochemisch verschiedenen Modificationen bekannt: als inactives Coniin, als Rechts-Coniin, als Links-Coniin und als i-Coniin. Das i-Coniin unterscheidet sich von den übrigen Coniinen durch die Unlöslichkeit seines Platindoppelsalzes in Aetheralkohol; dem gegenüber bestätigen alle Angaben in der Litteratur die Schwerlöslichkeit des Coniinplatindoppelsalzes in Aetheralkohol. Aus reinem Coniinchlorhydrat hat Verfasser das Platindoppelsalz dargestellt. Das wasserhaltige Salz, $(C_8H_{17}N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, schmilzt bei 78°, das wasserfreie Salz bei 175°. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Platinsalzes in Aetheralkohol kann eine Löslichkeit von 8,6 Proc. erzielt werden, welche daher rührt, daſs das Platinsalz beim Uebergieſsen mit Aetheralkohol verharzt, wobei die orange Farbe in ziegelrothe umschlägt, was besonders leicht eintritt, wenn das Platinsalz noch feucht ist. Das verharzte Salz geht aber bald wieder in den krystallisirten Zustand über und wird dann in Aetheralkohol unlöslich. Die aus dem Platinsalz wieder freigemachte Base hat die optischen Eigenschaften des ursprünglichen Coniins beibehalten. Das Platindoppelsalz des Rechts-Coniins ist also in Aetheralkohol sehr schwer löslich; bei der Trennung der Platinsalze durch Aetheralkohol muſs also immer ein Rechts-Coniin enthaltendes i-Coniin hervorgehen [2]). Die von Müller ausgeführten krystallographischen Messungen des i-Coniins und Rechts-Coniindoppelsalzes beweisen, daſs in dem i-Coniin Ladenburg's noch Rechts-Coniin enthalten war. *Salze des reinen Rechts-Coniins.* Das Pikrat bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 75°. Das Goldsalz schmilzt bei 77° und bildet goldgelbe rhombische Tafeln ($a:b:c = 0,3822:1:1,2221$). Das Chlorhydrat schmilzt bei 220°, das Jodhydrat bei 165°, die Jodcadmiumverbindung, $(C_8H_{17}N.HJ)_2CdJ_2$, bei 118°, das Bromhydrat bei 211°, das saure Tartrat bei 54°. *Min.*

Richard Wolffenstein. Ueber Conium-Alkaloide [3]). — Das Coniin, über welches Landolt [4]) bereits berichtet hat, und welches sich durch ein hohes Drehungsvermögen (bei 19° im 0,502 dcm-Rohr + 8,27°, umgerechnet auf das 0,992 dcm-Rohr + 16,34°) auszeichnet, erwies sich bei der Analyse als reines Coniin, $C_8H_{17}N$. Da die Salze dieses Coniins von denjenigen des gewöhnlichen

---

[1]) Ber. 27, 2615—2621. — [2]) Die scheinbar widersprechenden Angaben Ladenburg's erklären sich dadurch, daſs er wasserhaltiges Platindoppelsalz mit gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aetheralkohol behandelt, worin das Coniindoppelsalz leicht löslich ist. — [3]) Ber. 27, 2611—2615. — [4]) Daselbst. S. 1364; dieser JB., S. 165.

Rechts-Coniins keinen Unterschied zeigten, so nahm Verfasser an, dafs entweder hier ein besonders reines Rechts-Coniin vorlag, oder dafs die höhere Drehung durch ein stereochemisch verschiedenes Coniin bedingt wurde. Bei der weiteren Verarbeitung des Merck'schen Coniins und bei der Aufnahme der Versuche mit gröfseren Mengen zeigte es sich aber, dafs bei der fractionirten Destillation die höher siedenden Antheile auch ein höheres polarimetrisches Drehungsvermögen besafsen. So hatten die Fractionen von:

1. 165,5 bis 167,0° C. im 0,992 dcm-Rohr einen Drehungswinkel von 14,49°
2. 167,0 „ 167,2° „ „ „ „ „ „ „ 15,28°
3. 167,2 „ 169,0° „ „ „ „ „ „ „ 16,32°
4. 169,0 „ 173,0° „ „ „ „ „ „ „ 18,16°

Aus dem Destillationsrückstand liefs sich eine geringe Menge Pseudoconhydrin isoliren. Dieses gegen die Einheitlichkeit der Base sprechende Verhalten liefs vermuthen, dafs die stärkere Drehung durch eine höher siedende Base veranlafst war; die Elementaranalyse des höchstsiedenden Products gab aber der Coniinformel so nahestehende Resultate, dafs aus denselben ein Schlufs auf die Natur der Base nicht möglich war und zu ihrer Trennung von Rechts-Coniin eine Hindurchführung des Basengemisches durch das Bitartrat bewirkt werden mufste. Die aus Coniinbitartrat abgeschiedene Base sott genau von 165,7 bis 165,9° und zeigte $[\alpha]_D^{19} = + 15,7$. Das Filtrat vom auskrystallisirten Coniinbitartrat stellte einen Syrup vor, aus dem durch Kalilauge die Base frei gemacht, getrocknet und fractionirt destillirt wurde. 1. Fraction, Siedep. 165,2 bis 167°, drehte im 0,992 dcm-Rohr + 18,18°; 2. Fraction, Siedep. 167 bis 168,5°, + 22,70°; 3. Fraction, Siedep. 168,5 bis 172°, + 27,45°. Das Basengemisch enthielt noch Rechts-Coniin beigemengt. Das hochdrehende Basengemenge wurde in das salzsaure Salz verwandelt und alles Coniin in Form der in Wasser unlöslichen Nitrosoverbindung abgeschieden, die wässerige Lösung mit Alkali übersättigt und die dadurch abgeschiedene Base destillirt. Sie sott constant bei 173 bis 174° und war *n-Methylconiin*, $C_8H_{16}N.CH_3$. Ihr Geruch erinnert an Coniin. Specifisches Gewicht bei 24,3° = 0,8318, $[\alpha]_D^{24,3} = + 81,33°$. Identisch mit der von Passon[1]) aus Coniin und methylschwefelsaurem Kalium dargestellten Verbindung. Das von Merck bezogene Coniin bestand aus etwa 95 Proc. reinem Rechts-Coniin und aus 5 Proc. n-Methyl-

---

[1]) Ber. 24, 1678; JB. f. 1891, S. 826.

coniin. Die von Kekulé und Planta „Methylconiin" genannte Base mufs als Methylconicëin angesehen werden. *Min.*

J. Schorm. Zur Kenntnifs des Coniins und seiner Verbindungen [1]). — Destillirt man Schierlingssamen nach Behandeln mit Wasser und Natriumcarbonat mit gespannten Dämpfen, so erhält man ein Destillat, das Verfasser früher [2]) als die wässerige Lösung der freien Base ansprach. Thatsächlich enthält aber das Destillat auch kohlensaures Coniin. Concentrirt man dasselbe durch Cohobiren, so verliert das Carbonat CO_2 und die freie Base erscheint in öliger Form. Behufs Reinigung der Rohbase wird diese mit Salzsäure neutralisirt, die wässerige salzsaure Lösung eingedampft und das salzsaure Salz zur Zersetzung der harzigen und öligen Verunreinigungen bis zum Verschwinden jeden Geruches auf dem Sandbade erhitzt. Erhält man beim Auflösen und nachfolgenden Filtriren eine braungefärbte Lösung, so behandelt man die neutrale Lösung mit 3 proc. H_2O_2-Lösung, welche vollständig entfärbt, ohne das Alkaloid zu zersetzen (H_2O_2-Lösung soll auch für andere Alkaloide, z. B. Nicotin, ein vorzügliches Entfärbungsmittel sein). Die klare salzsaure Lösung enthält die Hydrochloride von Coniin, Conhydrin und einer neuen Base; sie wird zur Krystallisation eingedampft, worauf sich das salzsaure Coniin abscheidet, während in der syrupösen Mutterlauge die Hydrochloride der beiden anderen Basen verbleiben. Man verdünnt die Mutterlauge mit Wasser, macht mit verdünnter Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Aether das Conhydrin aus. Die neue Base bleibt, mit wenig Coniin vermischt, als öliger Rückstand, ungelöst in Aether. — Aus dem reinen salzsauren Coniin erhält man durch Fällen mit Kaliumcarbonat die Base in öliger Form als Carbonat. Nach kurzem Stehenlassen wird die Base sammt Lauge vom Chlorkalium abgegossen und destillirt. Die reine Base schwimmt dann als CO_2-freies Hydrat auf dem Destillat, das ca. 10 Proc. Coniin enthält. Das reine Coniin zeigt bei 12° das spec. Gew. 0,900. Beim Erwärmen über 100° geht es unter Abgabe von 20 Proc. Wasser in wasserfreies Coniin vom spec. Gew. 0,870 und Siedep. 168° über. — Beim Arbeiten mit den leicht löslichen Coniinsalzen schützt man die Finger am besten durch Einreiben mit Vaselinöl. *Min.*

A. Ladenburg. Ueber die Krystallformen des Isoconiinplatins [3]). — Das *Platindoppelsalz des Isoconiins* tritt dimorph

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 266—267. — [2]) Ber. 14, 1765; JB. f. 1881, S. 926 f. — [3]) Ber. 27, 859—861.

auf und krystallisirt nach Messungen von Milch rhombisch, Schmelzp. 175°, $a:b:c = 0,6971:1:0,38145$, und monoklin, Schmelzp. 160°, $a:b:c = 1,3919:1:1,0570$. *Min.*

C. Engler und A. Kronstein. Ueber Conhydrin und Pseudoconhydrin[1]. — Löst man reines, bei 101 bis 102° schmelzendes Pseudoconhydrin in einem Ueberschusse von kochendem Ligroin und fügt zum Filtrat Aether zu, so scheiden sich langsam grofse, durchsichtige Blätter aus, die bei 52° erweichen und erst bei 69° vollkommen schmelzen. Verfasser nennen diese Blättchen *β-Pseudoconhydrin* im Gegensatze zu dem Ladenburg'schen α-Pseudoconhydrin. Dieselben Blättchen vom Schmelzp. 52 bis 69° bilden sich auch beim Umkrystallisiren der α-Modification in Essigäther, Benzol, Toluol und Chloroform. Bei Aufbewahrung im Exsiccator, durch Erhitzen im Schmelzröhrchen, durch Sublimation oder Verdunstung der Lösungen gehen die Blättchen in die höher schmelzende Modification über. Wird α-Pseudoconhydrin in viel Ligroin mehrere Stunden am Rückflufskühler gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels neben β-Pseudoconhydrin Warzen von Conhydrin, Schmelzp. 118°. Kocht man eine Lösung des β-Pseudoconhydrins in viel Ligroin mehrere Stunden und versetzt mit Aether, so erhält man beim Erkalten zuerst Nadeln des α-Pseudoconhydrins (101 bis 102°), darauf aus der Mutterlauge Conhydrin (118°). Alle Versuche, Conhydrin in eine der isomeren Modificationen zurückzuverwandeln, hatten ein negatives Ergebnifs. Da von den drei möglichen structurisomeren Alkinen des n-Propylpiperidins keines mit Conhydrin oder Pseudoconhydrin identisch ist, so ist auch unwahrscheinlich, dafs die HO-Gruppe bei diesen Basen in der Seitenkette steht. *Min.*

N. Orlow. Ueber einige Reactionen des Pyridins[2]. — Ammoniumnitrat löst sich in Pyridin zu einer der Diversow'schen Lösung (erhalten durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Ammoniumnitrat) ähnlichen Flüssigkeit. Pyridin mit wässeriger Lösung von $NiCl_2$ und KNO_2 in einem mit Watte verschlossenen Gefässe belassen, setzt Krystalle der dem Nickeloxydiaminnitrit entsprechenden Verbindung ab. *Min.*

A. Cossa. Ueber die Anderson'sche Reaction[3]. — Ueber diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[4]. *Wt.*

---

[1]) Ber. 27, 1779—1784. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 771. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 393—397. — [4]) Vgl. JB. f. 1893, S. 1755.

Fr. Reitzenstein. Ueber die Einwirkung reducirender Mittel auf Metallcyanide und einige Metallsalze mit organischen Basen[1]. — Verfasser konnte ebenso wenig wie T. Moore[2]) die chemische Natur der durch Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak in *Kaliumnickelcyanid*lösungen schon in der Kälte hervorgerufenen Rothfärbung feststellen. Durch alkalische Hydroxylaminlösung wird eine concentrirte wässerige Kaliumnickel-*cyanidlösung* in der Wärme unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserstoff tief dunkelroth gefärbt, und der diese Färbung verursachende Körper geht beim Ausschütteln mit Pyridin in dasselbe über, von Aether wird er nicht aufgenommen. Aus der Pyridinlösung wird er als *ultramarinblaue Verbindung* erhalten, und ist dieselbe in Wasser, absolutem Alkohol, absolutem Aether, Chloroform, Aceton u. s. w. unlöslich, dagegen löst sie sich in verdünnter Natronlauge, und wird diese Lösung mit Salzsäure versetzt, so tritt keine Färbung auf. Beim Aufbewahren verblafst die Verbindung sehr rasch. Verfasser untersuchte hierauf die *Kobalt*- und *Nickelsalze* auf ihr Verhalten gegen Pyridin und Chinolin und erhielt bei der Einwirkung von Pyridin auf wasserhaltiges Kobaltchlorür stets nur die Verbindung $CoCl_2 . 2 C_5H_5N$ und von Nickelpyridinverbindungen nur die Verbindung $NiCl_2 . C_5H_5N$. Bei Anwendung von entwässertem Kobaltchlorür entstand die Verbindung $CoCl_2 . 4 C_5H_5N$. Beim Behandeln von wasserhaltigem Kobaltchlorür mit Chinolin wurde eine Verbindung $CoCl_2 . 2 C_9H_7N$ und bei der Einwirkung von Chinolin im Ueberschusse auf wasserfreies Kobaltchlorür ein blauer und ein rother Körper erhalten, von denen der rothe die Formel $CoCl_2 . 4 C_9H_7N$ und der blaue die Formel $2 CoCl_2 . 5 (C_9H_7N) . H_2O$ besafs. Der rothe Körper wird aus dem blauen durch Wasser erhalten, und umgekehrt läfst sich der rothe Körper durch Kochen mit absolutem Alkohol wieder in den blauen zurückverwandeln. Während die wasserhaltigen Kobaltsalze im Allgemeinen eine rothe, die wasserfreien eine blaue Farbe besitzen, ist bei den hier erwähnten Chinolinverbindungen das Umgekehrte der Fall. Das *Dipyridinkobaltchlorür*, $CoCl_2 . 2 C_5H_5N$, wurde durch Versetzen von festem, wasserhaltigem Kobaltchlorür mit der molekularen Menge Pyridin und etwas absolutem Alkohol in blauvioletten, bei 192° schmelzenden, in kaltem Wasser mit rother Farbe löslichen Nadeln gewonnen. Seine wässerige Lösung giebt mit Cyankalium

[1]) Ann. Chem. 282, 267—280. — [2]) Chem. News 68, 265; JB. f. 1893, S. 561.

in der Kälte einen grünlich blauen, in überschüssigem Cyankalium mit gelblicher Farbe löslichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, mit Natriumplatinchlorid erst beim Erwärmen einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Ammoniumoxalat einen schwach gelblichen Niederschlag, mit Ferrocyankalium einen smaragdgrünen Niederschlag, der rasch in eine nufsfarbene, gelbliche Trübung umschlägt, und mit Ferricyankalium einen blaugrünen Niederschlag. Beim Liegen an der Luft nimmt das Dipyridinkobaltchlorür allmählich eine dunkelblaue und schliefslich unter Pyridinabgabe eine rothe Farbe an, beim Aufbewahren im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure verändert es sich nicht. Das *Tetrapyridinkobaltchlorür*, $CoCl_2 . 4 C_5H_5N$, wurde in der Weise gewonnen, dafs $10^1/_2$ g wasserhaltiges Kobaltchlorür über 145° entwässert, nach dem Erkalten mit etwas mehr als 6 Mol. Pyridin in kleinen Portionen versetzt, und die Masse schliefslich rasch aufgekocht wurde, wobei eine tief indigblaue Lösung erhalten wurde, die zu granatrothen Krystallen erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Pyridin haben die Krystalle des Tetrapyridinkobaltchlorürs pfirsichblüthrothe Farbe und färben sich an der Luft erst blau, dann weifslich. In Wasser lösen sie sich mit rother Farbe. Das Chlor ist aus der Verbindung schon in der Kälte vollständig fällbar. Beim Erhitzen färbt sich das Tetrapyridinkobaltchlorür von 70° an allmählich blau, schmilzt dann zum Theil bei 124° und vollständig bei 192 bis 195°, der Schmelztemperatur des Dipyridinkobaltchlorürs, zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Das *Dipyridinnickelchlorür*, $NiCl_2 . 2 C_5H_5N$, wurde durch mehrtägiges Behandeln von festem, wasserhaltigem Nickelchlorür mit 4 Mol. Pyridin in der Kälte und darauf folgendes Aufkochen der Masse mit etwas absolutem Alkohol in gelblich weifsen, verfilzten Nadeln erhalten. Das *Dichinolinkobaltchlorür*, $CoCl_2 . 2 C_9H_7N$, durch Behandeln von festem, wasserhaltigem Kobaltchlorür mit der molekularen Menge Chinolin und Aufkochen der Masse mit etwas absolutem Alkohol dargestellt, bildet kornblumblaue, in Wasser mit rother Farbe lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung giebt mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat weifse Niederschläge, mit Kupferchlorid einen grünlichen Niederschlag, mit Natriumplatinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Kaliumbichromat einen gelblichen, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit Jod und Jodkalium einen rothbraunen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Entwässert man Kobaltchlorür (10 g) durch Erhitzen über 140° und kocht das entwässerte Product mit Chinolin im Ueberschusse,

so erhält man beim Erkalten des Reactionsproductes ein Gemisch eines blauen und rothen Körpers, die durch Kochen mit einer Mischung von Chinolin und absolutem Alkohol getrennt werden, wobei der blaue Körper in Lösung geht, während der rothe Körper ungelöst zurückbleibt. Der blaue Körper hat die Formel $2CoCl_2 . 5(C_9H_7N) . H_2O$, schmilzt bei 178° und löst sich in der Wärme mit rother Farbe in Wasser. Der rothe Körper hat die Zusammensetzung eines *wasserfreien Tetrachinolinkobaltchlorürs*, $CoCl_2 . 4C_9H_7N$, färbt sich von 125° an blau, schmilzt bei 155 bis 158° und geht beim ca. 14stündigen Erhitzen auf 106° unter Verlust von 2 Mol. Chinolin in das Dichinolinkobaltchlorür über. *Wt.*

F. Klobb. Verbindungen des Pyridins mit den Permanganaten[1]. — Gewisse Permanganate geben, wie Verfasser früher schon nachgewiesen hat, mit Ammoniak krystallinische Verbindungen. Analog verhält sich das Pyridin. Die mit diesem gewonnenen Körper sind krystallinisch, mehr oder weniger in Wasser löslich, sehr löslich in Pyridin. Beim raschen Erhitzen sind sie explosiv, nicht jedoch, wenn sie langsam erhitzt werden. Sie sind wenig beständig und verlieren Pyridin nach dem Trocknen. *Pyridin und Silberpermanganat*, $2(C_5H_5N) . MnO_4Ag$. Man giebt zu Silbersulfat die äquivalente Menge Kaliumpermanganat und fügt dann 10 Proc. Pyridin hinzu. Die Verbindung scheidet sich erst in feinen Tröpfchen, dann aber in Krystallen ab und bildet braunviolette Nädelchen. Giebt man zu überschüssigem Pyridin (20 Proc.) eine äquivalente Mischung von Silbersulfat und Permanganat, so entsteht die in violetten Nadeln krystallisirende Verbindung $5(C_5H_5N) . 2MnO_4Ag$. *Pyridin und Kupferpermanganat*, $4(C_5H_5N) . Mn_2O_8Cu$. Analog der Silberverbindung dargestellt, bildet eine violette krystallinische Fällung. *Pyridin und Cadmiumpermanganat*, $4(C_5H_5N) . Mn_2O_8Cd$. Rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. *Pyridin und Nickelpermanganat*, $4(C_5H_5N) . Mn_2O_8Ni$. Krystallinisches Pulver. *Pyridin und Zinkpermanganat*, $4(C_5H_5N) . Mn_2O_8Zn$. Violette, rhombische Krystalle. Kobaltpermanganat giebt kein Additionsproduct, es entsteht Mangansuperoxydhydrat; die Permanganate von Eisen und Aluminium geben die Hydrate von Eisen- bezw. Aluminiumoxyd. Die Permanganate der Alkalien und Erdalkalien geben in der Kälte keine Reaction, in der Wärme tritt Reduction ein. *Tr.*

H. Dreser. Ueber das Additionsproduct von Pyridin mit

---

[1] Bull. soc. chim. [3] **11**, 604—609; Compt. rend. **118**, 1271—1273.

Monochloraceton[1]). — Monochloraceton und Pyridin addiren sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Ammoniumbase von der Formel $C_5H_5N.Cl.CH_2.CO.CH_3$. Das Chlorhydrat der Base ist sehr hygroskopisch. Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_8H_{10}ONCl.HgCl_2$, weifse Krystalle aus Alkohol, schmilzt bei 119°, das Pikrat, Prismen, bei 141°, das Platindoppelsalz, $(C_8H_{10}ONCl)_2.PtCl_4$, Prismen, bei 206 bis 207°, das Goldsalz, $C_8H_{10}ONCl.AuCl_3$, Nadeln, bei 136 bis 138°. Mit Chinolin reagirt das Monochloraceton nicht glatt. *Min.*

Emilius Looft. Neue Holzölbestandtheile[2]). — Im Anschlufs an seine frühere Abhandlung über die Bestandtheile der rohen Holzöle[3]) machte Verfasser die Mittheilung, dafs er in denselben noch das Vorhandensein von *β-Methylpyridin* und *Dimethylpyridin*, ferner von einem Butylalkohol, wahrscheinlich von *Isobutylalkohol* neben Isoamylalkohol, und schliefslich von dem zuerst von H. Mager[4]) und später auch von A. v. Baeyer[5]) beschriebenen *Pimelinketon (Cyklohexanon)* nachgewiesen habe. Aus dem oberhalb 140° siedenden Antheile der Holzöle wurde bis jetzt von höheren Alkoholen und Ketonen nur ein Alkohol abgeschieden, dem wahrscheinlich die Formel $C_8H_{14}O$ zukommt. *Wt.*

W. Marckwald. Untersuchungen in der Pyridinreihe[6]). — In einer vorläufigen Mittheilung[7]) über Amidoderivate des Pyridins wies Verfasser darauf hin, dafs das N-Atom im Pyridinring einen ähnlichen Einflufs auf den Eintritt und die Reactionsfähigkeit der Substituenten ausübt, wie ein sehr stark negativer Atomcomplex im Benzolringe. Das Halogen in den α- und γ-Chlorverbindungen der Pyridinbasen ist besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in o- oder p-Stellung noch andere negative Substituenten, wie z. B. Carboxylgruppen, befinden. Durch die Anwesenheit der Amidogruppe wird der Eintritt anderer Substituenten in den Pyridinring sehr erleichtert, und läfst sich z. B. aus dem Amidolutidin schon in der Kälte leicht ein Mono- und ein Dibromsubstitutionsproduct erhalten. Die Amidopyridine gestatten auch den Eintritt von Nitrogruppen, während die Pyridinbasen sonst der Nitrirung unzugänglich sind. β-Amidopyridine verhalten sich gegen salpetrige Säure wie aromatische Amidoverbindungen. Die α- und γ-Amidopyridine lassen sich, in verdünnten Säuren gelöst,

---

[1]) Arch. Pharm. 232, 183—186. — [2]) Ber. 27, 1542—1546. — [3]) Ann. Chem. 275, 366; JB. f. 1893, S. 830. — [4]) Ann. Chem. 275, 361; JB. f. 1893, S. 831. — [5]) Ber. 26, 231; JB. f. 1893, S. 1020. — [6]) Ber. 27, 1317—1339; vgl. auch Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, II, S. 88. — [7]) Ber. 26, 2187; JB. f. 1893, S. 1757.

überhaupt nicht, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure glatt diazotiren. Die Diazoverbindungen lassen sich jedoch nicht fassen, sondern zersetzen sich unter N-Entwickelung mittelst Eis zu Oxyverbindungen, in einigen Fällen mittelst Aethylalkohol zu Aethoxyverbindungen, mittelst concentrirter Salzsäure zu Chlorverbindungen. Einige Amidopyridine liefern auch in concentrirter salzsaurer Lösung mit Nitriten unter sofortiger N-Entwickelung glatt Chlorverbindungen. Gegen Amylnitrit verhalten sich die Amidopyridine auch bei Siedehitze indifferent. — *α'-Amidonicotinsäure*,

$$\begin{array}{c} HC.CH.C.CO_2H \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ H_2N.C\ .\ N\ .\ CH, \end{array}$$

entsteht aus α'-Chlornicotinsäure durch Erhitzen mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf ca. 170°. Weifse, mikroskopische Kryställchen aus heifser, verdünnter Essigsäure. Schmelzpunkt über 300°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, auch in der Hitze. Das *Chlorid*, $C_6H_6O_2N_2.HCl$, bildet weifse Nadeln, das *Sulfat* weifse Nädelchen, das *Nitrat*, $C_6H_6O_2N_2.HNO_3$, lange derbe Nadeln, das *Platindoppelsalz*, $(C_6H_6O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, kleine orangerothe Krystalle, das *Pikrat*, $C_6H_6O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 248°. Das *Natriumsalz* bildet eine undeutlich krystallinische Masse, das *Kaliumsalz*, $C_6H_5O_2N_2K$ fächerförmig angeordnete Krystalle, das *Kalksalz*, $(C_6H_5O_2N_2)_2Ca$ weifse, prismatische Krystalle. — *α-Amidopyridin*,

$$\begin{array}{c} CH.CH.CH \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH\ .\ N\ .\ C.NH_2, \end{array}$$

entsteht, wenn man Amidonicotinsäure in einer Retorte im Metallbade bis zur Zersetzungstemperatur erhitzt. Es krystallisirt aus heifsem Ligroin in schillernden Blättchen, die in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Schmelzp. 56°. Siedep. 204°. Es riecht basisch und reagirt stark alkalisch. Das *Sulfat* $(C_5H_6N_2)_2H_2SO_4$, bildet weifse Prismen, das *Nitrat*, $C_5H_6N_2.HNO_3$ weifse Spiefse, das *Platindoppelsalz*, $(C_5H_6N_2)_2.H_2PtCl_6$, orangefarbene Säulen vom Schmelzp. 231°, das *Pikrat*, $C_5H_6N_2.C_6H_3O_7N_3$ gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 216 bis 217°. — *α-Benzoylamidopyridin*, $C_{12}H_{10}ON_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Das *Platindoppelsalz* $(C_{12}H_{10}ON_2)_2H_2PtCl_6$, bildet orangefarbene Kryställchen, das *Pikrat*, $C_{12}H_{10}O_2N_2.C_6H_3O_7N_3$, feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 146°. *s-α-Pyridylphenylharnstoff*, $C_5H_4N.NH.CS.NH.C_6H_5$, au

Amidopyridin und Phenylsenföl durch Kochen in alkoholischer Lösung. Weifse Spiefse, aus Alkohol. Schmelzp. 168°. Schwer löslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Benzol. Er hat basischen Charakter. — *γ-Amido-αα'-lutidin-ββ'-dicarbonsäure*,

$$\begin{array}{c} HO_2C.C.C(NH_2).C.CO_2H \\ \cdot \qquad \cdot \\ H_3C.C\text{---}N\text{---}C.CH_3, \end{array}$$

wird als saures Ammoniumsalz erhalten, wenn man die entsprechende Chlorlutidindicarbonsäure mit Ammoniak auf 130° erhitzt. Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln, die bei 263° unter CO_2-Entwickelung schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die Salze werden durch Wasser theilweise zerlegt. Das *Chlorid*, $C_9H_{10}O_4N_2.HCl$, und das *Nitrat*, $C_9H_{10}O_4N_2.HNO_3$, bilden weifse Krystalle. Das *saure Kaliumsalz*, $C_9H_9O_4N_2K$, das *neutrale Kaliumsalz*, $C_9H_8O_4N_2K_2$, das *saure Ammoniumsalz*, $C_9H_9O_4N_2.NH_4$, und das *Baryumsalz*, $C_9H_8O_4N_2.Ba$, bilden weifse Krystalle. Das *Kupfersalz*, $C_9H_8O_4N_2Cu$, fällt in hellblauen Krystallen. — *γ-Amido-αα'-lutidin*,

$$\begin{array}{c} CH.C(NH_2).CH \\ \cdot \qquad \cdot \\ H_3C.C\text{---}N\text{---}C.CH_3, \end{array}$$

entsteht aus der Amidolutidindicarbonsäure durch Abspaltung beider Carboxylgruppen. Die Operation wird im Brühl'schen Sublimationsapparat ausgeführt. Das Amidolutidin sublimirt in langen, feinen, weifsen Nadeln und krystallisirt aus Wasser auch in Nadeln. Schmelzp. 186°. Siedep. 246°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, in Aceton und in heifsem Benzol, schwer löslich in Aether. Reagirt alkalisch. Das *Chlorid*, $C_7H_{10}N_2.HCl$, bildet lange, feine, weifse Nadeln, das *Sulfat*, $(C_7H_{10}N_2)_2H_2SO_4$, weifse Krystalle, das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$, fällt in rothgelben Prismen, das *Pikrat*, $C_7H_{10}N_2.C_6H_3O_7N_3$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 194 bis 195°. *γ-Acetamido-αα'-lutidin*, $C_7H_8N.NH.CO.CH_3$, aus Amidolutidin und Essigsäureanhydrid, bildet Krystalle vom Schmelzp. 113°. Löst sich in heifsem Wasser leicht, beim Erkalten krystallisirt ein Hydrat in Nadeln vom Schmelzp. 78°. Die wasserfreie Verbindung ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Ligroin schwer löslich. Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{12}ON_2)_2.H_2PtCl_6$, bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 235°, das *Pikrat*, $C_9H_{12}ON_2.C_6H_3O_7N_3$, gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 97 bis 98°. Durch Diazotiren in concentrirter salz-

saurer Lösung wird das γ-Amidolutidin in γ-Chlorlutidin übergeführt. Diazotirt man in concentrirter Schwefelsäure und giefst die Lösung in absoluten Alkohol, so entsteht *Aethoxylutidin*,

$$\begin{array}{c} CH.C(OC_2H_5).CH \\ H_3C.C\text{——}N\text{——}C.CH_3, \end{array}$$

welches ein basisches, leicht flüssiges Oel vom Siedep. 207° darstellt. Mäfsig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Das *Chlorid*, $C_9H_{13}ON.HCl$, bildet lange Nadeln, das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{13}ON)_2.H_2PtCl_6$, orangerothe Säulen vom Schmelzp. 204°, das *Pikrat*, $C_9H_{13}ON.C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Blättchen vom Schmelzp. 112°. — Durch Reduction von γ-Amidolutidin mit Natrium und Alkohol entsteht neben dem *αα'-Lupetidin*, $C_7H_{15}N$, von Ladenburg (thiocarbaminsaures Salz, $C_{15}H_{30}N_2S$, Schmelzp. 108°) in geringerer Menge *γ-Amido-αα'-lupetidin*, $C_7H_{16}N_2$, welches eine viscöse, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 195 bis 196° bildet, piperidinartig riecht, stark alkalisch und mit Wasser mischbar ist. Das *Platindoppelsalz*, $C_7H_{16}N_2.H_2PtCl_6$, bildet orangerothe Krystalle, das *Pikrat*, $C_7H_{16}N_2.2C_6H_3O_7N_3$, gelbe, das *Chlorid*, $C_7H_{16}N_2.2HCl$, weifse Krystalle. — *β-Brom-γ-amido-αα'-lutidin*,

$$\begin{array}{c} CH.C(NH_2).CBr \\ H_3C.C\text{——}N\text{——}C.CH_3, \end{array}$$

entsteht durch Einwirkung von Brom auf die salzsaure Lösung des γ-Amidolutidins. Krystallisirt aus heifsem Wasser in verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 89°, die ein Monohydrat darstellen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 129° und destillirt unzersetzt. Das *Chlorid*, $C_7H_9N_2Br.HCl$, bildet weifse Krystalle, das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_9N_2Br)_2H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 220°, das *Pikrat*, $C_7H_9N_2Br.C_6H_3O_7N_3$, gelbe Kryställchen vom Schmelzp. 197 bis 198°. — *β₁β₂-Bibrom-γ-amido-αα'-lutidin*, $C_7H_8N_2Br_2$. Durch Versetzen der wässerigen oder salzsauren Lösung des γ-Amidolutidins mit Bromwasser im Ueberschufs entsteht die Verbindung $C_7H_8N_2Br_4.HBr$, orangegelbe Nädelchen vom Schmelzp. 193°, welche durch Kochen mit Wasser unter Br-Entwickelung das Bromid des Bibromamidolutidins, $C_7H_8N_2Br_2.HBr$, weifse Krystalle, liefert. Das freie Bibromamidolutidin krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 152° und destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether und Benzol. Das *Chlorid*, $C_7H_8N_2Br_2.HCl$, bildet weifse Krystalle, das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_8N_2Br_2)_2H_2PtCl_6$, lange, hell

orangefarbene Nadeln, das *Pikrat*, $C_7H_8N_2Br_2 . C_6H_3O_7N_3$, hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 255°. Das *Dibromamidolutidin* entsteht auch durch Einwirkung von überschüssigem Bromwasser auf die siedende wässerige Lösung des Amidolutidins und der Amidolutidindicarbonsäure. Es läfst sich in concentrirter Schwefelsäure diazotiren; wird die Diazolösung in viel Wasser gegossen, so fällt das *ββ'-Dibrom-αα'-lutidon*, $C_7H_7ONBr_2$, welches mit der von Conrad und Guthzeit[1]) aus Lutidon erhaltenen Verbindung identisch ist. — *β'-Nitro-α'-amidonicotinsäure*,

$$\begin{array}{c} O_2N.C.CH.C.COOH \\ \cdot \quad \cdot \\ H_2N.C\ .\ N\ .\ CH, \end{array}$$

bildet sich beim Erhitzen des Nitrats der Amidonicotinsäure mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Krystallisirt aus verdünnten Mineralsäuren in gelben, mikroskopischen Nädelchen, die in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Schmelzpunkt unscharf 280°. Sublimirt. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4O_4N_3K$, bildet rothgelbe Nadeln, das *Natriumsalz*, $C_6H_4O_4N_3Na$, gelbe Nädelchen, das *Baryumsalz* und *Calciumsalz* fallen in gelben, mikroskopischen Blättchen aus. — *β'-Nitro-α'-oxynicotinsäure*, $C_6H_4O_5N_2$, wird erhalten, wenn man die Nitroamidonicotinsäure in concentrirter Schwefelsäure diazotirt und die Lösung nach mehrtägigem Stehen auf Eis giefst. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Gelbe, mikroskopische, federförmig gruppirte Krystalle vom Schmelzp. 250° unter Zersetzung. Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_3O_5N_2 . NH_4$, bildet gelbe Krystalle, das *Baryumsalz*, $C_6H_2O_5N_2Ba$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — *α' β'-Diamidonicotinsäure*, $C_6H_7O_2N_3 + H_2O$, bildet sich aus der Nitroamidonicotinsäure durch Reduction mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure. Krystalle, aus sehr verdünnter Essigsäure, die bei 300° noch nicht schmelzen. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Das *Chlorid*, $C_6H_7O_2N_3 . HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, das *Sulfat*, $(C_6H_7O_2N_3)_2H_2SO_4$, bildet weifse Nadeln, das *Pikrat*, $C_6H_7O_2N_3 . C_6H_3O_7N_3$, gelbe Kryställchen. — *α' β'-Azimidonicotinsäure*,

$$\begin{array}{c} HO_2C.C.CH.C\text{———}N \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ HC\ .\ N\ .\ C.NH.N \end{array} + H_2O,$$

entsteht durch Behandeln einer verdünnten salzsauren Lösung der Diamidonicotinsäure mit Nitritlösung. Verfilzte, weifse Krystalle,

[1]) Ber. 20, 158; JB. f. 1887, S. 1820 f.

aus heifsem Wasser. Zersetzt sich gegen 270°. In Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Das *Ammoniumsalz*, $C_6H_3O_2N_4.NH_4$, bildet weifse Krystalle. Das *Silbersalz*, $C_6H_2O_2N_4Ag_2$, ist amorph, das *Baryumsalz*, $C_6H_2O_2N_4Ba$, fällt in weifsen Kryställchen aus. *Min.*

L. Rügheimer. Synthese von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin [1]). — Benzoylpiperidin reagirt mit Benzaldehyd bei höherer Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung von Dibenzylpyridin nach der Gleichung: $C_5H_{10}NCOC_6H_5 + 2C_6H_5COH = C_{19}H_{17}N + C_6H_5CO_2H + 2H + H_2O$. Eine Reihe anderer Aldehyde reagirt mit Benzoylpiperidin dem Benzaldehyd ganz analog. Der Wasserstoff, der bei der Reaction abgespalten wird, tritt in freiem Zustande nicht auf. Er bewirkt die Reduction eines Theiles des Aldehyds zum Kohlenwasserstoff. Dies wurde durch die Isolirung von Cymol bei der Einwirkung von Cuminaldehyd auf Benzoylpiperidin nachgewiesen. Als Nebenproducte erhält man mono- und trisubstituirte Pyridine, z. B. Tribenzylpyridin nach der Gleichung: $C_5H_{10}NCOC_6H_5 + 3C_6H_5COH = C_5H_2N(C_7H_7)_3 + C_6H_5CO_2H + 2H_2O$ und Monocuminylpyridin nach der Gleichung: $C_5H_{10}NCOC_6H_5 + C_3H_7C_6H_4COH = C_5H_4N(CH_2C_6H_4C_3H_7) + C_6H_5COOH + 4H$. — *$\beta\beta$-Dibenzylpyridin*, $C_{19}H_{17}N$, entsteht durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Benzoylpiperidin auf 240 bis 250° im Rohr. Krystallisirt aus Alkohol in grofsen, farblosen, dünnen Tafeln und Säulen, aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schmilzt bei 89° und destillirt oberhalb 300°. Es ist sehr beständig und bleibt beim Erhitzen mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure, oder mit concentrirter Natronlauge im Wesentlichen unverändert. Das Chlorhydrat krystallisirt aus heifsem Benzol in Tafeln und Säulen vom Schmelzp. 164,5 bis 166°. Das Salz ist in Chloroform und in Alkohol leicht löslich; in Wasser ist es schwer löslich und wird durch dasselbe dissociirt. Das Bromhydrat krystallisirt aus heifsem Benzol in Täfelchen vom Schmelzp. 148,5°, das Nitrat bildet glänzende Blätter vom Schmelzp. 96,5 bis 98°. Das Jodmethylat (Oel) krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$. Das Jodäthylat, $C_{21}H_{22}NJ$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 137°. — *Tribenzylpyridin*, $C_{26}H_{23}N$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Dibenzylpyridins und krystallisirt aus heifsem Amylalkohol in Blättchen und Täfelchen. Schmelzp. 278 bis 280°. Sehr schwer lös-

---

[1]) Ann. Chem. **280**, 36—88.

lich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. — *ββ-Dibenzoylpyridin*, $C_5H_3N(COC_6H_5)_2$, entsteht aus Dibenzylpyridin durch Oxydation mit Chromsäure. Lange Nadeln, aus Alkohol, vom Schmelzp. 123°. Löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und bildet ein Oxim. Das Platinchloriddoppelsalz bildet röthlich-gelbe Nadeln. — *β-Benzoylpyridin-β-carbonsäure*, $C_6H_5CO.C_5H_3N.CO_2H$, bildet sich bei stärkerer Einwirkung von Chromsäure auf Dibenzylpyridin. Sie krystallisirt aus heifsem Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 199 bis 201°. In Wasser und in Benzol schwer löslich. Das Silbersalz ist ein farbloser Niederschlag, das Kupfersalz, $(C_{13}H_8O_3N)_2Cu$, ist blau. — *p-Dinitro-ββ-dibenzylpyridin*, $C_{19}H_{15}O_4N_3$, entsteht durch Nitriren des Dibenzylpyridins mit rauchender Salpetersäure. Gelbliche Nadeln, aus Alkohol, vom Schmelzp. 144 bis 146°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin, löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Liefert bei der Oxydation mittelst Chromsäure p-Nitrobenzoësäure; dies zeigt, dafs die beiden Nitrogruppen des Dinitrodibenzylpyridins auf beide Benzolkerne gleichmäfsig vertheilt sind, und dafs sie den Methanresten gegenüber die p-Stellung einnehmen. *Derivate des Dinitrodibenzylpyridins.* Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 162°. Das Chlorhydrat, farblose Nädelchen, schmilzt bei 121 bis 123°, das Chloroplatinat, gelbe Nadeln, bei 225 bis 226°, das Pikrat, gelbe Nadeln, bei 175 bis 177°, das Jodmethylat, $C_{20}H_{18}O_4N_3J$, gelbe, tafelförmige Krystalle, bei 190 bis 193°, das Jodäthylat, $C_{21}H_{20}O_4N_3J$, farblose Nadeln, bei ca. 167 bis 173°. — *p-Diamido-ββ-dibenzylpyridin*, $C_{19}H_{19}N_3$, entsteht durch Reduction des Dinitrodibenzylpyridins mit Zinnchlorür und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 157°. Leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol und Benzol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroin. Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}N_3(HCl)_3$, bildet farblose, nadel- resp. säulenförmige Krystalle und schmilzt bei 250° noch nicht. Durch Oxydation des Diamidodibenzylpyridins mit Kaliumpermanganat entsteht eine ββ-Pyridindicarbonsäure, welche bei 300° noch nicht schmilzt und mit der Dinicotinsäure von Weber[1]) und von Dürkopf und Göttsch[2]) identisch ist. Für die Constitution des Dibenzylpyridins folgt hieraus, dafs ihm die Formel

[1]) Ann. Chem. 241, 12; JB. f. 1887, S. 1824 ff. — [2]) Ber. 23, 1114; JB. f. 1890, S. 958 f.

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.C.CH.C.CH_2.C_6H_5 \\ \quad\;\; \cdot \quad\quad\;\; \cdot \\ HC{-}N{-}CH \end{array}$$

zukommt. — *ββ-Dicuminylpyridin*, $C_{25}H_{29}N$, bildet sich als Hauptproduct beim Erhitzen von Cuminaldehyd mit Benzoylpiperidin im Rohre auf 235 bis 240° und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, farblosen Tafeln vom Schmelzp. 76 bis 77°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Das Chlorhydrat, Blättchen, aus Benzol, schmilzt bei 182 bis 183°, das Pikrat, gelbe Blättchen oder Nadeln, bei 111 bis 113°, das Platindoppelsalz, Täfelchen, aus Alkohol, bei 230 bis 236°, das Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_{25}H_{23}N.HCl)_2HgCl_2$, weifse Tafeln oder Säulen, aus Alkohol, bei 128 bis 130°, das Cadmiumchloriddoppelsalz, Tafeln, aus Alkohol, bei 143 bis 145°, das Kupferacetatdoppelsalz, $C_{25}H_{29}N.C_2H_4O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$, hellgrüne Krystalle, aus Alkohol, zwischen 160 und 170°. *Dicuminylpyridinmethyljodid*, $C_{25}H_{29}N.CH_3J$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 173 bis 174°. Das *Aethyljodid*, $C_{25}H_{29}N.C_2H_5J$, schmilzt bei 168 bis 169°, das *Methylchlorid*, $C_{25}H_{29}N.CH_3Cl$, liefert ein Platindoppelsalz, welches in rothgelben Blättern vom Schmelzp. 216 bis 219° (unter Zersetzung) krystallisirt. — *ββ-Dibenzoylpyridindi-p-carbonsäure*, $C_{21}H_{13}O_6N$, bildet sich durch Oxydation von Dicuminylpyridin mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure. Sie bildet ein krystallinisches, farbloses Pulver, schmilzt unter Zersetzung und theilweiser Sublimation gegen 308° und ist fast ganz unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Das Calciumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das Silbersalz bildet einen weifsen Niederschlag, das Kupfersalz ist hellblau. Bei der trockenen Destillation des Silbersalzes entsteht unter CO_2-Entwickelung ββ-Dibenzoylpyridin. Als Nebenproducte bei der Einwirkung von Cuminaldehyd auf Benzoylpiperidin erhält man Cymol, *Tricuminylpyridin*, $C_{35}H_{41}N$, farblose Blättchen, aus Amylalkohol, vom Schmelzp. 299 bis 302°, und *Monocuminylpyridin*, $C_5H_4N(CH_2C_6H_4C_3H_7)$, welches ein gelbes Oel vom Siedep. 240 bis 250° bei 110 mm Druck darstellt und ein Platinsalz, Tafeln, vom Schmelzp. 208 bis 213° liefert. — *ββ-Di-p-xylylpyridin*, $C_{21}H_{21}N$, bildet sich durch Erhitzen von p-Toluylaldehyd mit Benzoylpiperidin im Rohre auf 230 bis 240°. Es krystallisirt aus Alkohol oder aus Ligroin in farblosen Blättern vom Schmelzp. 108,5° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform; in Ligroin ist es schwer löslich, in Wasser unlöslich. Das Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}N.HCl$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln

vom Schmelzp. 180 bis 182°, das Chloroplatinat, goldgelbe Nadeln, aus salzsäurehaltigem Alkohol, schmilzt bei 252 bis 255°, das Pikrat, gelbe Nadeln, aus Alkohol, bei 156 bis 158°, das Jodmethylat, $C_{21}H_{21}N.CH_3J$, hellgelbe Prismen, bei 137°, das Jodäthylat, hellgelbe Prismen, bei 148 bis 150°. Di-p-xylylpyridin liefert bei der Oxydation die ββ-Dibenzoylpyridindi-p-carbonsäure vom Schmelzp. 308°. — *ββ-Di-m-xylylpyridin*, $C_{21}H_{21}N$, bildet sich durch Erhitzen von m-Toluylaldehyd mit Benzoylpiperidin im Rohre auf 240 bis 250° und krystallisirt aus Ligroin in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 65 bis 66,5°. Das Chlorhydrat, Nädelchen, schmilzt bei 165 bis 166°, das Platinchloriddoppelsalz krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser und schmilzt wasserfrei bei 185 bis 186°. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 117°. Das Jodmethylat, $C_{21}H_{21}N.CH_3J$, hellgelbe Nadeln, schmilzt bei 105 bis 107°, das Jodäthylat, hellgelbe Nadeln, bei 109 bis 109,5°. — *ββ-Dibenzoylpyridindi-m-carbonsäure*, $C_5H_3N(COC_6H_4COOH)_2$, bildet sich durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf das Di-m-xylylpyridin und krystallisirt aus heifser Essigsäure in mikrokrystallinischen Nadeln vom Schmelzp. 270 bis 271°. — *ββ-Di-o-xylylpyridin*, $C_{21}H_{21}N$, aus o-Toluylaldehyd und Benzoylpiperidin bei 220 bis 230°, krystallisirt aus Aether oder Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 40,5° und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton leicht löslich. Das Chlorhydrat, farblose Nadeln, aus Benzol, schmilzt bei 191 bis 194°, das Platindoppelsalz, goldgelbe Blättchen, bei 171 bis 174°, das Pikrat, gelbe Täfelchen, bei 182 bis 183°, das Jodmethylat, $C_{21}H_{21}N.CH_3J$, gelbliche Prismen, bei 152 bis 153°, das Jodäthylat, farblose, seideglänzende Nadeln und Prismen, bei 148 bis 149°. *Min.*

H. Dubke. Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf s-Trimethylpyridin[1]. — Beim Erhitzen von Trimethylpyridin mit Benzaldehyd (3 Mol.) und Chlorzink im Rohre auf 137 bis 140° entsteht ein Gemisch von *α'γ-Dimethyl-α-stilbazol*, $C_5H_2N(CH_3)_2.CH:CH.C_6H_5$, und *α'γ-Dimethylpyridylmethylinphenylalkin*, $C_5H_2N(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. Die Basen werden vermittelst ihrer Quecksilberdoppelsalze aus dem Rohproduct isolirt und von einander getrennt; sie sind auf keine Weise fest und trocken zu erhalten. Das *Dimethylstilbazol* ist ein gelblich-brauner, zähflüssiger Syrup; es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform; in Wasser ist es fast unlöslich. Siedep. 188 bis 189° bei

[1]) Ber. 27, 79—86.

9 mm Druck unter geringer Zersetzung. Salze: das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{15}N.HCl$, Prismen, schmilzt bei 215 bis 217°, das *Bromhydrat*, $C_{15}H_{15}N.HBr + 2H_2O$, gelbe Nadeln, bei 218 bis 220°, das *Nitrat*, $C_{15}H_{15}N.HNO_3 + 2H_2O$, weifse Nadeln, bei 95 bis 105°, das *Quecksilbersalz*, $C_{15}H_{15}N.HCl.HgCl_2 + H_2O$, gelbliche Nadeln, bei 218 bis 219°, das *Goldsalz*, $C_{15}H_{15}N.HCl.AuCl_3$, feine Nadeln, bei 189 bis 191°, das *Platinsalz*, $(C_{15}H_{15}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelblichrothe Nadeln, bei 230 bis 232°, das *Pikrat*, $C_{15}H_{15}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, feine Nadeln, bei 240 bis 241°. Bei der Einwirkung von Brom auf das Dimethylstilbazol in CS_2-Lösung wurde in Uebereinstimmung mit den von Limpricht und Schwanert bei Stilben gemachten Erfahrungen kein Additionsproduct erhalten, sondern 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten. Durch Hydrirung des Dimethylstilbazols mit Natrium und Alkohol entsteht *α'γ-Dimethyl-α-stilbazolin*, $C_5H_8(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, welches als Chlorhydrat, Schmelzp. 160 bis 162°, isolirt wurde. — Das *α'γ-Dimethylpyridylmethylinphenylalkin* (Bildung s. o.) ist ein geruchloser, grünlichgelber, fluorescirender, zähflüssiger Syrup, der schwach alkalisch reagirt, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. *Salze*: das *Chlorhydrat*, $2(C_{15}H_{17}NO.HCl) + H_2O$, feine Krystalle, schmilzt bei 209 bis 211°, das *Bromhydrat*, $C_{15}H_{17}ON.HBr$, weifse, durchsichtige Krystalle, bei 187 bis 188°, das *Quecksilbersalz*, $C_{15}H_{17}ON.HCl.HgCl_2 + H_2O$, derbe Krystalle, bei 99 bis 101°, das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bei 125 bis 130°, das *Golddoppelsalz*, $2(C_{15}H_{17}ON.HCl\ AuCl_3) + H_2O$, feine Nadeln, bei 138 bis 140°, das *Pikrat*, $C_{15}H_{17}ON.C_6H_2(NO_2)_3OH$, feine Nädelchen, bei 124 bis 125°. *Min.*

Paul Schubert. Ueber die Einwirkung von Chloral auf Aldehydcollidin [1]). — Wie Einhorn und Liebrecht [2]) gezeigt haben, entsteht aus α-Picolin und Chloral die Verbindung $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CCl_3$, aus welcher die Pyridylmilchsäure und Pyridylacrylsäure hergestellt werden können. Verfasser hat diese Reaction bei dem Aldehydcollidin studirt. Aequimolekulare Mengen Collidin und Chloral wurden unter Zusatz von Amylacetat sechs Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Durch Ansäuern mit Salzsäure erhält man das *Chlorhydrat* des *β-Aethylpyridyl-α-trichloroxypropans*, $C_5H_3N(C_2H_5)CH_2.CH(OH).CCl_3.HCl$, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in Prismen vom Schmelzp. 175 bis 176° krystallisirt. Die freie Base bildet in

---

[1]) Ber. 27, 86—90. — [2]) Ber. 20, 1592; JB. f. 1887, S. 832; Ann. Chem. 265, 208; JB. f. 1891, S. 1770 ff.

Wasser unlösliche, schneeweifse Blättchen vom Schmelzp. 86°. Das *Bromhydrat*, $C_{10}H_{13}ONCl_3Br$, bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 188°. Das *Jodhydrat*, $C_{10}H_{13}ONCl_3J$, Prismen, schmilzt bei 174°, das *Platindoppelsalz*, hellgelbe Blättchen, bei 208°, das *Pikrat*, gelbe Nadeln, bei 150°, das *Bichromat*, $C_{10}H_{12}ONCl_3 . H_2Cr_2O_7$, bronzefarbene Blättchen, verpufft bei 118°. Durch vorsichtige Behandlung des β'-Aethylpyridyl-α-trichloroxypropans mit einer heifsen Lösung von Kaliumcarbonat entsteht das *Kaliumsalz der β'-Aethylpyridyl-α-milchsäure*, $C_5H_3N(C_2H_5) . CH_2 . CH(OH) . COOK$. Die freie Säure, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus dem Kupfersalz dargestellt, bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 66° und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Das *Golddoppelsalz* der Säure, $C_{10}H_{13}O_3N . HCl . AuCl_3 + H_2O$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84°. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{12}O_3N)_2Ca + 4^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzp. 105°, das *Strontiumsalz*, $(C_{10}H_{12}O_3N)_2Sr$, bildet derbe Krystalle vom Schmelzp. 143 bis 144°. — Durch Zersetzen des Pyridyläthyltrichloroxypropans mit alkoholischem Kali entsteht die *Pyridyläthylacrylsäure* nach der Gleichung: $C_5H_3N(C_2H_5) . CH_2 . CH(OH) . CCl_3 + 4 KOH = 3 KCl + 3 H_2O + C_5H_3N(C_2H_5) . CH : CH . CO_2K$. Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzp. 137°. Das *Quecksilbersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 142°, das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{11}O_2N . HCl + H_2O$, bildet derbe, breite Tafeln vom Schmelzp. 195 bis 197°. Das *Golddoppelsalz*, $C_{10}N_{11}O_2N . HCl . AuCl_3$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Prismen vom Schmelzp. 98°. *Mn.*

Hans Meyer. Ueber einige Derivate der Picolinsäure und die Ueberführung derselben in α-Amidopyridin [1]). — Die Ester der Pyridincarbonsäuren sind nach den gebräuchlichen Methoden überhaupt nicht darstellbar. Man gelangt zu diesen Körpern, wenn man alkylschwefelsaures Kali auf die absolut alkoholische Lösung des Kalisalzes der Pyridincarbonsäuren einwirken läfst. — *Picolinsäureäthylester*, $C_8H_9O_2N$, wird erhalten, wenn man picolinsaures Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium im Autoclaven auf 150° erhitzt. 60 bis 70 Proc. Ausbeute. Farbloses, an der Luft gelblich werdendes Oel von schwachem an Aldehydammoniak erinnernden Geruch und brennendem Geschmack. Siedep. 240 bis 241°. Bei — 65° krystallisirt es zu farblosen, concentrisch gruppirten Krystallaggregaten vom Schmelzp. 0 bis 2°. Mit Wasserdämpfen flüchtig,

[1]) Monatsh. Chem. 15, 164—182.

mischbar mit Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch feuchtes Silberoxyd schon in der Kälte verseift; liefert bei längerem Erhitzen mit Salzsäure salzsaure Picolinsäure. Das zerfliefsliche Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz $2(C_5H_4O_2N . C_2H_5 . HCl)PtCl_4$, rothgelbe Kryställchen vom Schmelzp. 154°, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen des Esters mit Jodäthyl entsteht ein Additionsproduct, $C_{10}H_{14}O_2NJ$, citronengelbe Blättchen aus Alkohol, auch gröfsere, rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Jodäthyl und Aether. Schmelzp. 104 bis 105°. *Picolinsäureäthylbetaïn*,

$$\begin{array}{l} HC{=}CH{-\!-\!-}CH \\ HC:N(C_2H_5).C.CO.O, \end{array}$$

entsteht durch Behandeln der wässerigen Lösung des Jodäthyladditionsproductes des Picolinsäureäthylesters mit überschüssigem Silberoxyd. Dicke Platten oder lange Nadeln von intensiv süfsem, hinterher etwas bitterem Geschmack; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Schmelzp. 54 bis 55°. Platindoppelsalz, $[C_5H_4(CO_2H)N(C_2H_5)Cl]_2PtCl_4$, leicht löslich in heifsem, schwerer in kaltem Alkohol, feine, strohgelbe Blättchen, Schmelzp. 176° bei raschem Erhitzen unter Zersetzung. *Picolinsäureamid*, $C_6H_6ON_2$, bildet sich durch Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak auf 105 bis 110°. Harte, farblose Nadeln, aus Benzol, oder grofse, monokline Krystalle. Schmelzp. 103,5°. Unzersetzt destillirbar, flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Wasser. — *α-Amidopyridin*, $C_5H_6N_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Picolinsäureamid. 85 Proc. Ausbeute. Feine, dünne, fettig glänzende Blättchen, aus Benzol-Ligroin, vom Schmelzp. 56°. Das Chlorhydrat bildet zerfliefsliche, farblose, prismatische Krystalltafeln. Das Chloroplatinat, $2(C_5H_6N_2 . HCl) . PtCl_4 + H_2O$, bildet lebhaft glänzende, kleine, trikline Krystalle vom Schmelzp. 227 bis 228°. — Aus picolinsaurem und äthylschwefelsaurem Kali entsteht als Nebenproduct das *Aethylpyridyliumchlorid*, welches ein Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_{10}NCl + HgCl_2$, feine, weifse Nadeln, vom Schmelzp. 111,5°, ein Goldsalz, $C_7H_{10}NCl + AuCl_3$, gelbe Nadeln, vom Schmelzp. 141° und ein Platinsalz, $(C_7H_{10}NCl)_2 . PtCl_4$, kleine, rhombische Blättchen von der Farbe des Kaliumbichromats, vom Schmelzp. 193° liefert. — Durch Reduction des Picolinsäureäthylesters mit Natrium und Alkohol entsteht der

Pipecolinsäureäthylester, welcher ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 110 bis 112° liefert. — Aus methylschwefelsaurem und picolinsaurem Kali bei 110 bis 120° erhält man *Picolinsäuremethylester*, ein gelbliches Oel vom Siedep. 225 bis 227°. *Min.*

C. Engler. Zur Kenntnifs der Ester und Amide der Pyridincarbonsäuren [1]). — Die Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, einen Vergleich des Verhaltens der Chinolinsäure mit der Phtalsäure durchzuführen und dabei zunächst zu constatiren, ob und inwieweit der Stickstoff des Pyridinringes auf den Charakter der Imidgruppe im Chinolinsäureimid von Einflufs sei. — *Picolinsäuremethylester*, aus Picolinsäure, Methylalkohol und HCl-Gas, siedet bei 232° und schmilzt bei 14°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform. Der Ester und sein Chlorhydrat sind hygroskopisch. Das Platinsalz bildet orangegelbe Prismen mit 2 Mol. H_2O. — Der *Picolinsäureäthylester* bildet eine fast farblose, bei 243° siedende Flüssigkeit; das Platinsalz krystallisirt ohne Wasser. — *Picolinsäurepropylester* bildet ein gelbliches Oel vom Siedep. 255°; das Platinsalz krystallisirt in orangegelben Blättern. — *Picolinsäureisobutylester*, wasserhelle Flüssigkeit, siedet bei 261,5°, das Platinsalz ist ein gelbes Krystallpulver. — *Picolinsäureamylester* bildet ein gelbliches Oel (Siedep. 278 bis 279°), das Platinsalz gelbe Nadeln. — *Picolinsäureamid*, $C_5H_4N.CO.NH_2$, wird leicht durch Ueberschichten des Aethylesters mit dem $1^1/_2$fachen concentrirten wässerigen Ammoniak erhalten. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 107°. In Alkohol und in Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Das Chlorhydrat bildet Blättchen, das Platinsalz ein tieforanges Krystallpulver. — *Picolinsäureanilid*, $C_5H_4N.CO.NHC_6H_5$, aus Picolinsäure und Anilin bei 120°, schmilzt bei 76°, das *o-Toluid*, Nadeln, bei 64,5°, das *p-Toluid*, tafelförmige Krystalle, bei 104°, das *Naphtalid*, röthliche Nadeln, bei 128°. — *Nicotinsäuremethylester*, $C_7H_7O_2N$ (Schmelzp. 38°), siedet bei 204°, *Nicotinsäureäthylester*, wasserhelles Oel, bei 218°, *Nicotinsäurepropylester* bei 232°, *Nicotinsäureamylester* bei 259°. *Nicotinsäureamid*, $C_5H_4N.CO.NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 125°. — *Chinolinsäuredimethylester*, $C_5H_3N(CO_2CH_3)_2$, aus Chinolinsäure, Methylalkohol und HCl-Gas, krystallisirt aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Ligroin in Blättern vom Schmelzp. 53 bis 54°. *Chinolinsäurediäthylester*, gelbliches Oel, siedet bei 280 bis 285°, *Chinolinsäuredipropylester*, hellgelbes Oel,

[1]) Ber. 27, 1784—1789.

über 300°. *Chinolinsäurediamid*, $C_5H_3N(CONH_2)_2$, bildet Krystalle vom Schmelzp. 209° und ist in Alkohol und in Wasser leicht löslich. *Chinolinsäureimid*, $NC_5H_3(CO)_2NH$, entsteht durch Erhitzen des Chinolinsäurediamids im Oelbade bei 209° und bildet Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 227°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Benzol. Die *Acetylverbindung*, $NC_5H_3(CO)_2N(C_2H_3O)$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162°. *Phenylchinolinsäureimid*, $NC_5H_3(CO)_2NC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen des Imids mit Anilin unter Rückflufs. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 228°. Das Platinsalz bildet rothe Nädelchen. *Chinolinsäureimidkalium*, aus dem Imid und alkoholischem Kali, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in hygroskopischen, weifsen Nadeln.
Min.

A. Philips. Zur Kenntnifs der Amidopyridincarbonsäuren [1]). — Leitet man in eine heifse Lösung von Chinolinsäureanhydrid in Benzol Ammoniakgas ein, so bildet sich das *Ammoniaksalz der Chinolinaminsäure*, $C_5H_3N(CONH_2)(CO_2NH_4)$, welches durch Erhitzen auf 120 bis 130° unter Verlust von Wasser und Ammoniak in das *Imid der Chinolinsäure*, $C_5H_3N{<}{}^{CO}_{CO}{>}NH$, übergeht. Chinolinsäureimid schmilzt bei 230° und liefert mit Ammoniak *Chinolinsäureamid*, $C_5H_3N(CONH_2)_2$, welches gegen 190° schmilzt und dabei unter Verlust von Ammoniak wieder in das Imid übergeht. Durch Einleiten von Schwefligsäuregas in die wässerige Lösung des chinolinaminsauren Ammoniums erhält man die freie *Chinolinaminsäure*, welche weifse Nadeln vom Schmelzp. 168° bildet. Durch Behandlung der Säure mit Natriumhypobromit nach Hofmann entsteht die *Pyridin-o-amidocarbonsäure*, welche weifse Nadeln vom Schmelzp. 310° bildet und beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in das Amidopyridin von Marckwald (Schmelzp. 56°, Siedep. 210°) übergeht. *Min.*

Th. v. Smoluchowsky. Ueber die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff [2]). — Verfasser reducirte die α'-Oxynicotinsäure mit Natriumamalgam und isolirte aus dem Reactionsproduct ein Gemisch zweier krystallisirender Körper, die durch fractionirte Krystallisation aus Essigäther getrennt wurden. Die stickstofffreie Substanz erwies sich als *Iso-α-Methylglutaconsäure*, $C_6H_8O_4 = COOH.C(CH_3):CH.CH_2.COOH$. Die Säure bildet weifse, monosymmetrische Prismen vom Schmelzp.

[1]) Ber. 27, 839—840. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 55—71.

141°, sie ist leicht in kaltem Wasser, reichlich in der Hitze löslich; leicht löslich in Alkohol und Essigäther, schwer in Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sie liefert die Salze $C_6H_6O_4Ba$ und $C_6H_6O_4Ag_2$, mit Brom ein *Dibromid*, $C_6H_8O_4Br_2$, zersetzliche Krystalle, vom Schmelzp. 160° und bei der Reduction mit Jodwasserstoff die α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4$, vom Schmelzp. 77°. Der neben der Iso-α-Methylglutaconsäure entstehende Körper besitzt die Formel $C_6H_9O_3N + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 182 bis 183° unter Zersetzung, löst sich leicht in Wasser, ist in anderen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich. Die Substanz ist als *Amid* der Iso-α-Methylglutaconsäure zu betrachten; durch Erhitzen mit Barytwasser wird sie in Ammoniak und das Baryumsalz dieser Säure zerlegt. *Min.*

T. H. Easterfield und W. J. Sell. Studien über Citrazinsäure[1]. — Wird Diammoniumcitrat in Lösung drei Stunden in einem offenen Gefäfse mittelst Luftbad auf 130° erhitzt, so werden ungefähr 6 Proc. der angewandten Citronensäure in *Citrazinsäure*, $C_6H_5NO_4$, umgewandelt. Als der Aethylester der Citrazinsäure mit überschüssigem, starkem Ammoniak im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 120 bis 130° erhitzt wurde, war eine krystallinische Substanz entstanden, die das Ammoniumsalz des Citrazinamids, $C_6H_6N_2O_3.NH_3$, welches schon früher beschrieben worden ist, darstellt. Wird Citrazinamid in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt, so entstehen zwei Producte, der *Citrazinylalkohol*, $C_6H_7NO_3 + H_2O$, und *Citrazinylhydrobenzoin*, $C_{12}H_{12}.N_2O_6 = (C_5H_4NO_2CHOH)_2$.

```
                                  CH(OH)————————CH(OH)
                                   |             |
        C.CH2OH                    C             C
      CH//  \CH2                CH//  \CH2    HC//  \CH2
       |     |                   |     |       |     |
    HO.C\\  /CO                HOC\\  /CO   HO.C\\  /CO
         N                          N             N
   Citrazinylalkohol             Citrazinylhydrobenzoin.
```

Der Alkohol krystallisirt mit 1 Mol. H_2O, schmilzt bei 158° unter Zersetzung und löst sich leicht in heifsem Wasser. Das Hydrobenzoin bildet sich während der Darstellung des Alkohols und besteht aus kleinen braunen Kügelchen, die sich schwer in heifsem Wasser lösen, leicht jedoch in Alkali und aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. *Tr.*

[1]) Chem. Soc. J. 65, 28—31; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1762.

W. J. Sell und T. H. Easterfield. Studien über Citrazinsäure.[1]). — In einer früheren Mittheilung ist gezeigt worden, dafs, wenn man Isonitrosocitrazinsäure mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, eine blaue, metallisch glänzende Substanz entsteht, die als Chinhydroketopyridin oder als *αβ-Diketo-α'-hydroxypyridin* bezeichnet wurde und der wahrscheinlich die beistehende Formel (I) zukommt.

```
          CH
     CH//  \CO
I.     |    |
     HOC\\ /CO
          N
```

Läfst man diese blaue Chinhydroverbindung mit rauchender Jodwasserstoffsäure 24 Stunden stehen, so erhält man Krystalle von der Formel $C_{10}H_8N_2O_6 . H_2O . 2HJ$, die sich mit Wasser zersetzen und eine in gelbweifsen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{10}H_8N_2O_6 . H_2O$ liefern, für welche Verfasser die Formel (II) eines *Hydrochinonketopyridins* annehmen.

```
          CH              CH
     CH//  \CO------OC/  \\CH
II.    |    :         :    |
     HOC\\ /COH    HOC\\ /COH
          N              N
```

Wird die Chinhydroverbindung mit Jodwasserstoffsäure und etwas gewöhnlichem Phosphor erhitzt, bis die Lösung hellbraun wird, so erhält man *αα'-Diglutarsäure*, $C_{10}H_{14}O_8$, die bei 215 bis 218° unter Anhydridbildung schmilzt und ein *Silbersalz*, $C_{10}H_{10}Ag_4O_8$, liefert. Erhitzt man Diglutarsäure auf 200°, so entsteht das Anhydrid der Säure, die *Anhydrodiglutarsäure*, $C_{10}H_{12}O_7$, die ein weifses, bei 130 bis 135° schmelzendes Pulver darstellt. Behandelt man Citrazinsäure mit concentrirter Salpetersäure, indem man dafür sorgt, dafs die Temperatur 10° nicht überschritten wird, so scheiden sich beim Stehen nahezu farblose Rhomboëder ab, die *Nitrodihydroxydiketopyridin*, $C_5H_2N_2O_6 + 3H_2O$, darstellen und aufserdem noch gelbglänzende Nadeln von *Dinitrocitrazinsäure*, $C_6H_3N_3O_8 . 2H_2O$.

```
                                      COOH
                                       .
           COH                         C
   NO2 . C//  \CO             NO2 . C//  \C . NO2
         |     |                    |     |
   HO . C\\   /CO              HO . C\\   /C . OH
           N                           N
Nitrodihydroxydiketopyridin     Dinitrocitrazinsäure.
```

[1]) Chem. Soc. J. 65, 828—834.

Das Nitrodihydroxydiketopyridin zersetzt sich explosionsartig über 200° und liefert folgende *Salze*: $C_5HAgN_2O_6 . H_2O$, $C_5Ag_2N_2O_6$, $C_5HNaN_2O_6 . 3H_2O$ und $C_5HKN_2O_6 . 3H_2O$. Bei der Reduction mit Zinn und Essigsäure entsteht *Amidodihydroxydiketopyridin*, $C_5H_4N_2O_4 . 2H_2O$, das gelbe Rhomboëder darstellt, die sich in Alkali mit purpurrother Farbe lösen. Behandelt man Citrazinsäure mit rauchender Schwefelsäure 15 Minuten bei 110 bis 120°, so erhält man eine *Säure*, deren Natriumsalz der Formel $C_{10}Na_6S_3N_2O_{16} . 10H_2O$ entspricht. *Tr.*

S. Ruhemann und F. E. Allhusen. Umwandlung des Citrazinamids in Phenylpyrazoloncarbonsäure[1]). — Durch Erwärmen einer Lösung des Trichlorcitrazinamids in absolutem Alkohol mit Anilin entsteht *Dianilidocitrazinamid*, $C_{18}H_{14}O_3N_4$. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet sich aus diesem Körper Anilin ab und es entsteht *Diketodihydroxyisonicotinamid*:

HO.C.C(CONH₂).CO
HO.C.N————CO,

welches mit Alkali unter Spaltung des Ringes Ammoniak, Oxalsäure und Essigsäure liefert. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trichlorcitrazinamid in alkoholischer Lösung entsteht das *Phenylhydrazon des Monochlorcitrazinamids*:

ClC.C(CONH₂).C:N.NHC₆H₅
HO.C.N————CO,

welches aus Alkohol in gelbrothen, glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen des Hydrazons mit Salzsäure wird der Pyridinring gespalten und es bildet sich neben Oxalsäure und Ammoniak *Phenylpyrazoloncarbonsäure*:

$$C_6H_5N\begin{cases}CO.CH_2\\ N:C.CO_2H,\end{cases}$$

welche mit der von W. Wislicenus aus Oxalessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Säure identisch ist. Beim Erhitzen des Phenylhydrazons des Monochlorcitrazinamids mit concentrirter Kalilauge auf dem Sandbade entsteht unter Spaltung des Pyridinringes das saure Kaliumsalz der *Phenylhydrazonoxaloxyfumar-(maleïn)-säure*, $HOOC.C(N.NH.C_6H_5).C(COOH):C(OH).COOH$. Das Kaliumsalz, $C_{12}H_9O_7N_2K$, ist wenig beständig; seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen in saures Kaliumoxalat und 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, $C_{10}H_8O_3N_2$. *Min.*

---

[1]) Ber. 27, 579—581.

S. Ruhemann und K. J. P. Orton. Studien in der Pyridinreihe, ein Beitrag zur Configuration der Aconitsäure[1]). — Das *Trichlorcitrazinamid*:

$$NH_2.CO.C \begin{matrix} \diagup CCl_2.CO \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown CCl.C(OH) \diagup\!\!\diagup \end{matrix} N,$$

liefert beim Erwärmen mit o-Toluidin in alkoholischer Lösung das *Di-o-toluidocitrazinamid*, $C_{20}H_{18}O_3N_4$, chocoladenbraune Krystalle; mit a-m-Xylidin entsteht *a-m-Dixylidocitrazinamid*, $C_{22}H_{22}O_3N_4$ (rother Niederschlag). Bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Trichlorcitrazinamid entsteht das Ammoniumsalz des Dihydrodichlorhydroxycitrazinamids von der Formel:

$$CONH_2.CH \begin{matrix} \diagup CCl_2.CO \diagdown \\ \diagdown CH(OH).C(OH) \diagup\!\!\diagup \end{matrix} N.NH_4,$$

welches gelbliche Nadeln bildet und mit Salzsäure das freie *Dihydrodichlorhydroxycitrazinamid*, $C_6H_6O_4N_2Cl_2$, farblose Nadeln, liefert, das sich bei 98° zersetzt. Das Anilinsalz, $C_6H_6O_4N_2Cl_2 . C_6H_5NH_2$, bildet gelbe Nadeln und zersetzt sich bei 135°. Das Phenylhydrazinsalz, gelbe Nadeln, zersetzt sich bei 145° und liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade rothbraune Nadeln von der Formel $C_{24}H_{21}O_3N_7$, welche mit siedendem Eisessig das *Phenylhydrazon des Phenylpyrazolondiketohydroxypyridins*, $C_{18}H_{13}O_3N_5$, bildet, welches aus Eisessig in rothen Nadeln vom Schmelzp. 245° krystallisirt. Beim Erhitzen des Phenylhydrazons, $C_{18}H_{13}O_3N_5$ mit Kalilauge entsteht unter Ammoniakabspaltung die *Phenylpyrazolonphenylpyridazoncarbonsäure*:

$$\begin{matrix} & N:C(COOH).C & \text{———} & CO \\ & \vdots & \ddot{} & \vdots \\ C_6H_5.N\text{—}CO & \text{———} & C.NH.N.C_6H_5, & \end{matrix}$$

welche aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 245° krystallisirt und mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt. Der bekannten Aconitsäure kommt nach Verfassern die Configuration:

$$\begin{matrix} HOOC.C.H \\ \ddot{} \\ HOOC.CH_2.C.COOH \end{matrix}$$

zu. *Min.*

S. Ruhemann. Weitere Studien in der Pyridinreihe[2]). — Das Phenylhydrazon des Chlordiketohydroxyisonicotinamids, $C_{12}H_9O_3N_4Cl$, liefert beim Erhitzen mit Kalilauge die *Phenyl-*

---

[1]) Ber. 27, 3449—3457. — [2]) Ber. 27, 1266—1273.

hydrazonoxaloxyfumar(maleïn)säure, $C_6H_5NH.N:C(COOH).C(COOH):C(OH).COOH$, welche aus dem Silbersalz, $C_{12}H_7Ag_3N_2O_7$, isolirt, in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 130° erhalten wird und sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol ist. Der Methylester dieser Tricarbonsäure (zähe Masse) liefert beim Behandeln mit concentrirtem Ammoniak das *Amid der Phenylhydroxypyridazondicarbonsäure*:

$$H_2N.CO.C\begin{matrix}\nearrow C(OH)-CO\searrow \\ \searrow C(CONH_2):N\nearrow\end{matrix}N.C_6H_5,$$

welches aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 237 bis 238° krystallisirt. Beim Erhitzen des Citrazinamids mit Kalilauge im Rohre auf 150° bildet sich Aconitsäure, $C_6H_6O_6$. — Das Dibromderivat des aus dem Methylglutaconsäureester durch Ammoniak sich bildenden Condensationsproductes vom Schmelzp. 190 bis 191° besitzt die Constitution:

$$CH\begin{matrix}\nearrow C(CH_3).C(OH)\searrow \\ \searrow CBr_2.CO\nearrow\end{matrix}N$$

und nicht diejenige, welche früher [1]) dafür angenommen wurde. Denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin wird der Bromkörper in das *Monophenylhydrazon des Methyldiketohydroxypyridins*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, welches gelbrothe Nadeln bildet und sich bei 240° zersetzt, übergeführt. Durch Kochen dieses Hydrazons mit Kalilauge entsteht *Phenylmethylpyridazoncarbonsäure* (1.5.6.3):

$$HC\begin{matrix}\nearrow C(CH_3).CO\searrow \\ \searrow C(CO_2H):N\nearrow\end{matrix}N.C_6H_5,$$

welche aus kochendem Wasser in farblosen, bei 216° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Min.*

C. Engler und F. W. Bauer. Die Reductionsproducte des α-Methylpyridylketons und die Nichtidentität des α-Aethylpiperylalkins mit dem activen Pseudoconhydrin [2]). — Durch Reduction des α-Aethylpyridylketons mit Natrium in siedendem Alkohol entstehen neben Coniin zwei Modificationen des *α-Aethylpiperylalkins*, $NC_5H_{10}.CH(OH).CH_2.CH_3$. Die *höher schmelzende Modification* vom Schmelzp. 99 bis 100° ist mit dem Pseudoconhydrin nicht identisch. Es wurde dies namentlich durch die Eigenschaften der Golddoppelsalze nachgewiesen. Das *Golddoppelsalz des α-Aethylpiperylalkins* bildet gelbe *monokline* Krystalle vom Schmelzp. 138 bis 139°, das des Pseudoconhydrins ist *rhombisch* und identisch

[1]) Ber. 26, 1560; JB. f. 1893, S. 1761. — [2]) Ber. 27, 1775—1779.

mit dem Golddoppelsalz des Conhydrins. Bei der Darstellung des Goldsalzes geht also das Pseudoconhydrin in Conhydrin über und aus dem Salze des Pseudoconhydrins wird Conhydrin erhalten. Die *niedriger schmelzende Modification* des α-Aethylpiperylalkins bildet spitze Nadeln vom Schmelzp. 69,5 bis 71,5° und ist von der höher schmelzenden Modification nur wenig verschieden. Die Chlorhydrate, Bromhydrate und die Platinsalze beider Verbindungen unterscheiden sich nicht von einander. Das Golddoppelsalz des leichter schmelzenden Alkins schmilzt bei 135 bis 136°. Wahrscheinlich sind beide Modificationen physikalisch isomer. *Min.*

A. Pinner. Ueber Nicotin [Metanicotin][1]). — Um die Imidnatur des Nicotins zu erweisen, hat Etard[2]) Acidylderivate desselben darzustellen gesucht und eine Benzoylverbindung des Nicotins beschrieben, welche er durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid bis zum Kochpunkte des letzteren erhielt. Verfasser hat gefunden, dafs der von Etard erhaltene Körper nicht *Benzoylnicotin* ist, sondern die *Benzoylverbindung einer mit dem Nicotin isomeren, secundären Base* $C_{10}H_{14}N_2$, welche Verfasser als *Metanicotin* bezeichnet. Zur Erklärung des Ueberganges des tertiären Nicotins in das secundäre Metanicotin nimmt Verfasser an, dafs durch die Vereinigung des Nicotins mit dem Benzoylchlorid eine Aufspaltung des Pyrrolidinringes eintritt und ein Additionsproduct von der Formel:

$$\begin{array}{l} HC.CH.C.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)C_7H_5O \\ \;\;\ddot{}\;\;\;\;\;\;\dot{} \\ HC.N:CH \end{array}$$

entsteht. Durch Erhitzen dieses Productes auf ca. 200°, den Kochpunkt des Benzoylchlorides, bildet sich die Verbindung $C_5H_4N.CH:CH.CH_2.CH_2.N(CH_3)(C_7H_5O)$, aus welcher man durch Zerlegen mit Salzsäure die secundäre Base $C_5H_4N.CH:CH.CH_2.CH_2.NHCH_3$, d. h. *Methyl-β-Pyridyl-δ-butylenamin* erhält. Das schwach basische *Benzoylmetanicotin* ist ein honiggelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser und kaum löslich darin, schwer löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Das *Pikrat*, $C_{10}H_{13}N_2.C_7H_5O.C_6H_3O_7N_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, flachen Prismen vom Schmelzp. 128°. Das aus der Benzoylverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 100° gewonnene *Metanicotin*, $C_{10}H_{14}N_2$, ist ein bei 275 bis 278°

---

[1]) Ber. 27, 1053—1061 (7. Mittheilung); vgl. JB. f. 1893, S. 1767 ff. u. 1774. — [2]) Compt. rend. 117, 170 u. 278; JB. f. 1893, S. 1774 u. 1775.

siedendes Oel von schwachem, an Nicotin erinnerndem Geruch. Es besitzt stärker basische Eigenschaften als das Nicotin, ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich und optisch inactiv. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2HCl$, bildet weifse, hygroskopische Krystalle. Das *Platindoppelsalz*, $C_{10}H_{14}N_2 . H_2PtCl_6$, krystallisirt in dicken, flachen, gelbrothen Prismen und zersetzt sich bei ca. 255°. Das *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2HAuCl_4$, bildet gelbe, kurze, breite, flache Prismen vom Schmelzp. 160°. Das *Pikrat*, $C_{10}H_{14}N_2 . 2C_6H_3O_7N_3 + H_2O$, krystallisirt in Warzen oder in langen, fadenförmigen, in einander verschlungenen Nadeln; es schmilzt wasserhaltig bei 114°, wasserfrei bei 163°. Das *Golddoppelsalz des Nicotins* krystallisirt aus Wasser in Warzen und zersetzt sich oberhalb 180°. Das aus Metanicotin und Benzoylchlorid erhaltene Benzoylmetanicotin ist identisch mit dem aus dem Nicotin bereiteten Benzoylkörper. *Min.*

A. Pinner. Ueber Nicotin [VIII. Mittheilung][1]. — Durch Erhitzen von Nicotin mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade entsteht *Benzoylchloridnicotin*, welches eine dicke, braune, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Salzsäure leicht lösliche Masse bildet und beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° glatt in Nicotin und Benzoësäure zerfällt; beim Kochen mit Natriumalkoholat liefert es dagegen neben Chlornatrium Benzoylmetanicotin. Verfasser erklärt die Reaction in folgender Weise. Nicotin ist Methyl-β-Pyridylpyrrolidin (I), Metanicotin dagegen Methyl-β-pyridyl-δ-butylenamin (II). Erwärmt man Nicotin mit Benzoylchlorid, so spaltet sich der Pyrrolidinring auf und es entsteht unter Addition vom Benzoylchlorid das Benzoyl-Methyl-β-Pyridyl-chlorbutylamin (III):

```
 /\—CH—CH2              /\—CH=CH              /\—CHCl——CH2
|  |  |    >CH2   II.  |  |       >CH2   III. |  |        >CH2
 \/   N——CH2            \/  HN—CH2             \/    N—CH2
 N    CH3               N    CH3               N  C7H5O/ \CH3
```

Mittelst Salzsäure wird aus dieser Verbindung zuerst die Benzoylgruppe abgespalten unter Bildung des Körpers (IV), welcher sofort unter HCl-Abspaltung in Nicotin übergeht. Mittelst Natriumalkoholat wird aus dem Benzoylchloridnicotin zuerst Salzsäure abgespalten unter Bildung des Körpers (V), welcher bei der Entbenzoylirung nur Metanicotin liefern kann:

---

[1] Ber. 27, 2861—2869.

IV. C_5H_4N—CHCl—CH_2 >CH_2 HN—CH_2 · CH_3

V. C_5H_4N—CH═══CH >CH_2 N—CH_2 C_7H_5O CH_2

Die Gruppe NCH_3 ist auch in Metanicotin enthalten; denn dieser Körper wird im Gegensatz zum Nicotin beim Erhitzen mit Barytlösung auf 180° zersetzt in Methylamin und eine Verbindung C_9H_9N (vielleicht $C_{18}H_{18}N_2$), welche eine dicke, durchsichtige, gelbliche Masse bildet. Dieser Körper besitzt nur schwach basische Eigenschaften und liefert ein Pikrat, $C_9H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Warzen, vom Schmelzp. 151°. Durch Erhitzen von Nicotin mit Essigsäureanhydrid auf 170° entsteht *Acetylmetanicotin*, $C_{10}H_{13}N \cdot C_2H_3O$, welches eine dicke, gelbe, honigähnliche Masse bildet und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Barytwasser auf ca. 140° Metanicotin liefert. Beim Behandeln vom Metanicotin mit Brom in Eisessiglösung entsteht ein Perbromid des bromwasserstoffsauren Metanicotindibromids, $C_{10}H_{14}N_2Br_2 \cdot 2\,HBr \cdot Br_2$, welches gelbrothe Nadeln vom Schmelzp. 170° bildet. Aus dem bromwasserstoffsauren Metanicotinbromid entsteht durch Behandeln mit Natronlauge *Monobrommetanicotin*, $C_{10}H_{13}N_2Br$, welches als Pikrat, $C_{10}H_{13}N_2Br \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$, Prismen vom Schmelzp. 190°, analysirt wurde. Beim Behandeln von Brommetanicotin mit Salzsäure und Zinkstaub oder von Metanicotindibromid mit Zink und Salzsäure entsteht nur Metanicotin. Das Cotinin hat $[\alpha]_D = -56°$, das Dibromcotinin $[\alpha]_D = +95{,}5°$, das Dibromticonin $[\alpha]_D = +13{,}6°$.

Min.

Fritz Blau. Zur Constitution des Nicotins [IV. Mittheilung][1]). — Durch die Untersuchung der Reductionsproducte des Nicotins hat Verfasser gezeigt, dafs im Nicotin an Pyridin gebunden ein methylirter, stickstoffhaltiger Ring vorhanden sein müsse. Ob dieser ein methylirter Pyrrolidin-, Trimethylenimin- oder Aethyleniminring sei, konnten die bisherigen Versuche nicht entscheiden. Die erste Formel ist nach Verfasser weniger wahrscheinlich. Die nähere Untersuchung der Reductionsproducte hat zu keinem nennenswerthen Resultate geführt. Die Untersuchung von Herzig über die quantitative Abspaltbarkeit des Stickstoffmethyls wurden auch auf das Hexa- und Octohydronicotin ausgedehnt. — Das von Cahours und Etard entdeckte *Isodipyridin* (vom Verfasser *Nicotyrin* genannt), $C_{10}H_{10}N_2$, entsteht nach der Methode der Ent-

[1]) Ber. 27, 2535—2539; vgl. JB. f. 1893, S. 1772.

decker (Oxydation von Nicotin mit Ferricyankalium) nur in minimaler Menge. In besserer Ausbeute (8 bis 9 g aus 40 g Nicotin) wird es durch Erhitzen von Nicotin mit Silberoxyd in Wassersuspension auf dem Wasserbade erhalten. Das Platinsalz schmilzt bei 159 bis 160°, das Pikrat bei 163 bis 164°. Die Base siedet constant unter 15 mm Druck bei 149°, unter 744 mm Druck bei 273 bis 274°. Das *Monojodmethylat*, $C_{10}H_{10}N_2 . CH_3J$, ist in Methylalkohol und Aethylalkohol, sowie in Wasser in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 211 bis 213°. Das *Jodäthylat*, $C_{10}H_{10}N_2 . C_2H_5J$, bildet schmutziggelbe, derbe Krystalle vom Schmelzp. 173,5 bis 174,5°. Dem Nicotyrin kommt wahrscheinlich die Formel:

```
              CH———————CH
              | \     / |
              |   \ /   |
              |   / \   |
              | /     \ |
     NC5H4 . C           CH
               \   \ /  /
                 \  /  /
                  NCH3
```

zu, welche erklärt, warum die Base nur mit einem Säuremolekül Salze bildet und sich nur mit einem Jodalkyl verbindet. Bekanntlich zeigt nach Bamberger das Pyrrolstickstoffatom deshalb keine basischen Eigenschaften und keine Additionsfähigkeit, weil das Pyrrol ein hexacentrisches System und der Stickstoff darin fünfwerthig ist. Für das Nicotyrin folgt hieraus, dafs das zweite Stickstoffatom einem Pyrrolkerne angehören mufs, weil keine der anderen sonst möglichen Formeln hexacentrisch geschrieben werden kann. *Min.*

M. Th. Schloesing fils. Ueber die industrielle Darstellung von nicotinreichen Producten[1]). — Tabakextracte finden bekanntlich in der Garten- und Gemüsecultur, sowie als Mittel gegen die Schafräude massenhaft Verwendung. Argentinien allein hat in einem der letzten Jahre 3000000 kg dieses Productes eingeführt. Im Allgemeinen beschränkt man sich bei Herstellung dieser Extracte auf möglichst hohe Concentration der rohen Brühen bis zu syrupöser oder pastöser Consistenz, um sie dadurch haltbarer zu machen. Da aber die Qualität dieser Producte wesentlich durch ihren Gehalt an Nicotin bedingt ist, mufs die Bereitung von Extracten mit constantem und möglichst hohem Gehalt an diesem Alkaloid erstrebt werden. Man entzieht daher in geeigneten, auf Gegenstromanordnung beruhenden Apparaten der rohen Tabaks-

[1]) Compt. rend. 18, 1053—1055.

brühe mittelst eines starken Dampfstromes den Nicotingehalt; das Gewicht des hierzu nöthigen Dampfes kommt dem der angewandten Brühe gleich; man gewinnt auf diese Weise ein farbloses Destillat, welches das Nicotin in derselben Concentration wie die Brühe enthält. Um nicotinreichere Producte zu erhalten, läfst man den nicotinhaltigen Dampfstrom in verticalen Thürmen über langsam fliefsende Schwefelsäure streichen; letztere entzieht dem Dampfe die Base und es sammelt sich am Boden der Thürme concentrirte Nicotinsulfatlösung an. Indessen wirkt dabei, wenn man 30- bis 40 proc. Lösungen herstellen will, der Ammoniakgehalt der Brühe störend, indem das relativ schwer lösliche Sulfat des letzteren auskrystallisirt und die Thürme verstopft. Man hilft sich dann so, dafs man der Tabakbrühe durch eine erstmalige Destillation mit wenig Dampf das NH_3 entzieht, bevor die Hauptdestillation einsetzt. Die Vorsicht ist unnöthig, wenn es sich, wie gewöhnlich, nur um Herstellung von Lösungen mit höchstens 20 Proc. Nicotingehalt handelt; die Producte enthalten dann neben Nicotinsulfat Ammoniumsulfat. *Schr.*

H. Parenty und E. Grasset. Ueber die industrielle Darstellung und die physiologischen Eigenschaften des Oxalates und der krystallisirten Salze des Nicotins[1]. — Der Umstand, dafs das Nicotin in freiem Zustande sehr leicht veränderlich ist und krystallisirende, im reinen Zustande darstellbare Salze desselben bisher nicht bekannt waren, hat die Anwendung dieses so energisch wirkenden Alkaloids in der Therapie bisher hintangehalten. Verfasser haben beobachtet, dafs die Krystallisationen, welche sich zuweilen aus den syrupösen neutralen Salzen des Nicotins mit Oxalsäure, Weinsäure, Borsäure u. s. w. absetzen, wohl definirte saure Salze sind. Ausführlich wird die Methode zur Darstellung und das Verhalten eines *Quadroxalates des Nicotins*, $C_{10}H_{14}N_2(C_2O_4H_2)_2$ beschrieben, welches in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt, wenn man zu dem neutralen Oxalate einen Ueberschufs von Oxalsäure fügt. Das Quadroxalat zerfällt an der Luft unter Aufblähen in ein weifses, amorphes, wasserfreies Pulver mit 40 Proc. Nicotingehalt. Zu seiner Darstellung im Grofsen läfst man die rohe Brühe, welche man durch Erschöpfen von Abfällen der Tabakfabrikation mit kaltem Wasser erhält, in feinem Regen durch ein System von sechs mit einander verbundenen Cylindern hindurchstreichen, welche mit einem Extractionsmittel, z. B. Petroläther, beschickt sind. Letzterer nimmt dabei das Nicotin auf, das

---

[1]) Compt. rend. 119, 1273—1276.

durch Hinzufügen der erforderlichen Menge wasserfreier Oxalsäure als Quadroxalat gefällt wird. Das *wasserfreie Nicotinquadroxalat* schmilzt bei 110°, zersetzt sich stürmisch bei 113°, bei 160° entsteht neutrales Oxalat, bei 250° destillirt Nicotin über; letzteres kann man quantitativ durch Erwärmen eines Gemisches des Quadroxalates mit Kalk gewinnen; das Quadroxalat ist daher die beste Aufbewahrungsform des Nicotins. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; man kann es als Pulver oder in Lösung wie das Nicotin zu Desinfectionszwecken, als Mittel gegen Ungeziefer, Krätze, Blattlaus, Phylloxera u. s. w. anwenden. Verfasser zeigen durch eine Versuchsreihe an Kaninchen, dafs das Quadroxalat qualitativ dieselben physiologischen Wirkungen hat wie das Nicotin selber, indessen in erheblich abgeschwächtem Maſse: während die letale Dosis pro Kilogramm Körpergewicht an Nicotin 20 bis 21 mg beträgt, steigt die Dosis beim Quadroxalat auf 150 mg = 70 mg Nicotin. *Schr.*

R. Kifsling. Beiträge zur Kenntnifs des Tabakrauches [1]). — Verfasser bemerkt zu den Angaben von Abeles und Paschkis, dafs sie unter den Bestandtheilen des *Tabakrauches* einen nicht giftigen Kohlenwasserstoff und einen von Basen (Nicotin und Pyridin) vollkommen freien, indifferenten Stoff gefunden hätten, dafs er diesen nicht giftigen Kohlenwasserstoff im Tabakrauche schon vor 11 Jahren nachgewiesen habe. Derselbe entsteht nach seinen Untersuchungen aus dem Pflanzenwachse der Tabakblätter durch trockene Destillation und ist paraffinartig fest. Die Darstellung des indifferenten Stoffes nach den Angaben von Abeles und Paschkis findet Verfasser wenig zweckentsprechend, da es bei der von ihnen angewendeten Methode seiner Reinigung nicht ausgeschlossen sei, dafs Nicotin in dem Körper zurückgeblieben sei. Während der Tabakrauch Picolinbasen nur in relativ geringer Menge enthält, erwies sich der Nicotingehalt desselben als ein unerwartet hoher. Das in einer Cigarre enthaltene Nicotin wird durch den Verbrennungsprocefs nur zum kleinen Theile zerstört. Die relative Nicotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch übergeht, hängt in erster Linie von der Gröfse des nicht verrauchten Cigarrenendes ab. *Wt.*

A. Philips. Ueber Anthrapyridinchinon [2]). — Behandelt man Cinchomeronsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid und zersetzt das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure, so ent-

---

[1]) Arch. Hyg. 20, 211—213; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 336. — [2]) Ber. 27, 1923—1927.

steht *4-Benzoylnicotinsäure*, $C_{13}H_9O_3N$ (Formel I), welche gelbliche Krystalle vom Schmelzp. 216° bildet. Liefert beim Erhitzen auf 260° unter CO_2-Abspaltung ein Isomeres des von Bernthsen u. Mettegang aus Benzoylpicolinsäure erhaltenen Phenylpyridylketons, $C_6H_5.CO.C_5H_4N$. Durch Erhitzen der 4-Benzoylnicotinsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 175° erhält man *β-Anthrapyridinchinon*, $C_{13}H_7O_2N$ (Formel II), welches aus Benzol oder Chlorkohlenstoff in Nadeln vom Schmelzp. 179° krystallisirt. Der Körper bildet beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine weinrothe Lösung, aus welcher durch Schütteln mit Luft die ursprüngliche Verbindung unter Entfärbung wieder ausgefällt wird. Durch Destillation des Chinons über erhitzten Zinkstaub entsteht eine Substanz, die bei etwa 130° schmilzt, sich in Benzol und Alkohol mit blauer Fluorescenz auflöst und vermuthlich *β*-Anthrapyridin ist. *α-Anthrapyridinchinon* (Formel III) entsteht durch Erhitzen der 3-Benzoylpicolinsäure von Bernthsen und Mettegang mit concentrirter Schwefelsäure auf 270°. Es krystallisirt

I. (CO_2H, N, 1–6, CO) II. (CO, N, CO) III. (N, CO, CO)

aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 280°, ist in den meisten Lösungsmitteln viel schwerer löslich als das Isomere und bildet beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine dunkelblaue Lösung, welche beim Schütteln mit Luft unter Rückbildung des ursprünglichen Productes entfärbt wird. *Min.*

Chinolingruppe.

M. Nencki. Synthesen hydroxylirter aromatischer Basen [1]) — Chloracetopyrocatechin und Isochinolin reagiren beim Erwärmen in alkoholischer Lösung nach der Gleichung: $C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2.Cl + C_9H_7N = C_6H_3(OH)_2.CO.CH_2.NCl:C_9H_7$. Das Chlorid krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol mit einem halben Molecül Wasser. Beim Behandeln mit Alkalien geht es in *Pyrocatechinglycoisochinolin*, $HO.C_6H_3{<}^{CO.CH_2.N:C_9H_7}_{O\text{———}\lrcorner}$, über welches orangefarbige Krystalle mit 2 Mol. Wasser bildet, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol wenig löslich ist. Aus Chlor-

[1]) Ber. 27, 1969—1979.

acetopyrogallol und Isochinolin erhält man das Chlorid der quaternären Base, $C_{17}H_{13}O_4NHCl$, welches aus Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt. Das Platindoppelsalz des Chlorids, $(C_{17}H_{14}O_4NCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$, bildet gelbe Nadeln. Aus dem Chlorid erhält man mit Alkalien das Pyrogallolglycoisochinolin, ein dunkel rosenrothes, aus sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver, welches durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. — Mit Tetrahydrochinolin verbinden sich die beiden Chloroxyketone zu krystallinischen Producten, die keine basischen Eigenschaften haben. Das *Hydrochinolinglycopyrogallol*, $C_9H_{10}N . CH_2 . CO . C_6H_2(OH)_3$, schmilzt bei 177 bis 178°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform wenig löslich. Es liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig einen Körper von der Formel $C_{20}H_{20}O_3N_4 = C_6H_2(OH)_3 . C(N . NH . C_6H_5) . CH_2 . NH . NH . C_6H_5$, welcher aus absolutem Alkohol in seideglänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 214 bis 215° krystallisirt. Aus Chloracetopyrocatechin und Tetrahydrochinolin entsteht das *Hydrochinolinglycopyrocatechin*, $C_{17}H_{17}O_3N$, welches in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzp. 170° krystallisirt. Das Hydrochinolinglycopyrogallol liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine *Sulfosäure*, $C_{17}H_{16}O_4N . SO_3H$, die in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 188° krystallisirt. Auch das Hydrochinolinglycopyrocatechin liefert eine krystallinische Sulfosäure. Aus Chloracetopyrocatechin und Tetrahydroisochinolin gelang es nicht, die entsprechende Verbindung zu erhalten. — Weder in den gechlorten Oxyketonen, noch in den aus Chloroxyketonen und Aminen erhaltenen Basen gelang es, den Ketonsauerstoff zu reduciren. Verfasser untersuchte für denselben Zweck die Einwirkung aromatischer Oxyaldehyde auf Chinaldin. *Vanilloäthylenchinolin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3) . CH : CH . C_9H_6N$, entsteht durch Erhitzen von Vanillin mit Chinaldin und Chlorzink auf dem Wasserbade. Es krystallisirt aus heifsem Methyl- oder Aethylalkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 182°. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Säuren, löslich in starker Natronlauge und giebt mit Brom ein Additionsproduct von der Formel $C_{18}H_{15}O_2Br_2N$. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{15}O_2N . HCl + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in rothen Nadeln, das *Platindoppelsalz*, $(C_{18}H_{15}O_2N . HCl)_2PtCl_4$, ist ein rother, amorpher Niederschlag. Durch Reduction des Vanilloäthylenchinolins mit Natrium und Alkohol entsteht *Vanilläthyltetrahydrochinolin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3) . CH_2 . CH_2 . C_9H_{10}N$, welches aus Methyl- oder Aethylalkohol in farblosen Krystalldrusen vom Schmelzp. 88° erhalten wird. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{21}O_2N . HCl$, bildet gelbliche Nadeln und giebt in wässeriger

Lösung mit Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure eine fuchsinrothe Färbung. — *Piperonäthylenchinolin*, $C_{18}H_{13}O_2N$, wird aus Piperonal und Chinaldin erhalten und bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 155°. Unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in Aether und Alkohol. Das Chlorhydrat krystallisirt in rothen Nadeln. — *Opianylchinaldin*, $C_{20}H_{17}O_4N$, entsteht durch Erhitzen von Opiansäure und Chinaldin auf dem Wasserbade. Es bildet farblose Krystalle, besitzt entschieden basische Eigenschaften und schmilzt mit 1 Mol. Wasser bei 103°, wasserfrei bei 174 bis 175°. Der Körper ist mit dem Berberin isomer; die beiden Basen haben in vielen Punkten grofse Aehnlichkeit. *Min.*

Eug. Bamberger und Sidney Williamson. Ueber das Dekahydrochinolin [1]). (XII. Mittheilung über hydrirte Chinoline.) — Die Darstellung des *Dekahydrochinolins* geschah nach dem Vorgang von Bamberger und Lengfeld durch Erhitzen von salzsaurem Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoff (1,96) und rothem Phosphor auf 230 bis 240°. Vermischt man Lösungen von Eisenchlorid und Dekahydrochinolin in rauchender Salzsäure, so entsteht das *Eisendoppelsalz*, welches aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt. Aehnliche Doppelsalze liefern viele aromatische Basen. Das *Pikrat des Dekahydrochinolins*, $C_9H_{17}N . C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin in Nadeln, aus Benzol in Prismen. Schmelzp. 151 bis 152°. — *Dekahydrochinolinchlorimid*, $C_9H_{16}:NCl$, aus salzsaurem Dekahydrochinolin und Chlorkalksolution, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 125,5° und geht leicht in salzsaures Dekahydrochinolin über. — *Die Methylirung* des Dekahydrochinolins erfolgt im Sinne der Gleichung: $2C_9H_{16}:NH + 2JCH_3 = C_9H_{16}:NCH_3 . CH_3J + C_9H_{16}:NH, JH$. Das *Dimethyldekahydrochinoliniumjodid*, weifse Krystalle, wurde in das Chlorid, Nädelchen, und dann in das *Chloroplatinat*, $[C_9H_{16}:N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, orangerothe Prismen vom Schmelzp. 247°, verwandelt. Das *Monomethyldekahydrochinolin*, $C_9H_{16}:N.CH_3$, wird durch Erhitzen der Dekabase mit Kaliummethylsulfat und Wasser auf dem Wasserbad erhalten und bildet ein farbloses, wasserhelles Oel vom Siedep. 204,5 bis 205,5°. Das *Cloraurat*, $(C_9H_{16}:NCH_3 . HCl)AuCl_3$, bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 109°. Das *Jodmethylat*, $C_9H_{16}:NCH_3 . CH_3J$, krystallisirt aus Wasser in grofsen Prismen vom Schmelzp. 260° und ist identisch mit dem Salz, das aus Dekahydrochinolin und Jodmethyl entsteht. — *Dekahydrochinolinmethylurethan*, $C_9H_{16}:N(CO_2CH_3)$,

[1]) Ber. 27, 1458—1478; vgl. JB. f. 1893, S. 1775 ff.

aus der Dekabase, Chlorkohlensäuremethylester und Kalilauge, stellt ein farbloses Oel von ätherischem, an Pfefferminz erinnernden Geruch dar. Siedep. 277 bis 277,5° bei 712 mm. — *Nitrodekahydrochinolinmethylurethan*, $C_9H_{15}(NO_2):N.CO_2CH_3$, entsteht aus dem Urethan durch Behandeln mit einer eisessigsauren Lösung von rother, rauchender Salpetersäure. Krystallisirt aus kochendem Ligroin in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 109° und liefert mit Brom in Eisessiglösung ein Derivat, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin in Prismen vom Schmelzp. 170° krystallisirt. — Das *Benzoyldekahydrochinolin* wird aus der Base mit Benzoylchlorid und Kali erhalten und scheidet sich aus Ligroin in dicken Prismen ab. Schmelzp. 96°. Siedep. 352 bis 354°. — *Maleïnoide Benzoyl-o-amidohexahydrohydrozimmtsäure*, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_{10}.CH_2.CH_2.CO_2H$, entsteht aus Benzoyldekahydrochinolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Soda. Krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln vom Schmelzp. 196° und löst sich in heifsem Wasser sehr wenig, fast gar nicht in kaltem, schwer in Chloroform, noch schwerer in Benzol und Aether, leicht in siedendem Eisessig. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{19}O_3NAg$, ist weifs, das Bleisalz bildet krystallinische Flocken. Als Nebenproducte erhält man bei der Oxydation des Benzoyldekahydrochinolins Benzamid und Benzoësäure. — *Hexahydrohydrocarbostyril*,

$$C_6H_{10}\begin{cases} CH_2 . CH_2 \\ NH . CO, \end{cases}$$

entsteht aus der benzoylirten Säure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160°. Schmelzp. 151°. Sublimirt bei 100° in Blättchen. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, in Alkohol, Chloroform und heifsem Wasser; schwer löslich in Aether. Monokline Krystalle ($a:b:c = 1,3178:1:0,9953$). Es ist ein starkes Krampfgift und ist gegen Salzsäure und Natronlauge sehr beständig. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{15}ON.HCl$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 174°. — *Benzoylhexahydrohydrocarbostyril*,

$$C_6H_{10}\begin{cases} CH_2 \text{———} CH_2 \\ N(CO.C_6H_5).CO, \end{cases}$$

bildet sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzoylamidohexahydrohydrozimmtsäure. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 85°. In den üblichen organischen Solventien leicht, in Wasser sehr wenig löslich. — *Fumaroide Benzoyl-o-amidohexahydrohydrozimmtsäure*,

$C_6H_5.CO.NH.C_6H_{10}.CH_2.CH_2.CO_2H$, entsteht aus Hexahydrohydrocarbostyril und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Krystallisirt aus starker siedender Essigsäure in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 205°. Sie ist in Alkohol leicht, in Eisessig sehr leicht, in Aether schwer löslich und liefert dieselben cyklischen Derivate wie die geometrisch isomere. Mit Acetylchlorid erhält man das benzoylirte Hexahydrohydrocarbostyril vom Schmelzp. 85°; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Hexahydrohydrocarbostyril. — *Carbmethoxylirte Hexahydro-o-amidophenylessigsäure*, $CO_2CH_3.NH.C_6H_{10}.CH_2.CO_2H$, entsteht neben dem Nitrodekahydrochinolinmethylurethan (s. o.) durch Behandlung des Dekahydrochinolinmethylurethan mit rauchender Salpetersäure und Eisessig bei 10°. Sie krystallisirt in glasglänzenden, langen Prismen oder in feinen Nadeln vom Schmelzp. 153,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, rauchender Salzsäure, leicht in Aether, in heifsem Wasser und in kochendem Benzol. — Bei energischer Reduction des Chinolins entstehen stets neben dem Dekahydrür in geringer Menge Propylhexamethylen und Propylbenzol, welche aber im Zustande völliger Reinheit nicht erhalten werden konnten. Das Kohlenwasserstoffgemisch siedete über Natrium zwischen 137 und 170°. Man analysirte die Fraction 137 bis 153 und die Fraction 153 bis 170°. *Min*

H. Tietze. Zur Kenntnifs des Hexahydrochinolins [1]. — Das *Hexahydrochinolin*, $C_9H_{13}N$, ist kein unmittelbares Reductionsproduct des Chinolins, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des Alkalis auf Dijoddekahydrochinolin. Das *Sulfat* bildet Nadeln vom Schmelzp. 174°, das Chlorhydrat schmilzt bei 171°. *Hexahydrochinolylphenylthioharnstoff*, $C_9H_{12}N.CS.NH.C_6H_5$, wavellitartige Krystallmasse, schmilzt bei 127,5°, *Hexahydrochinolylphenylharnstoff*, $C_9H_{12}N.CO.NH.C_6H_5$, weifse Nadeln aus Alkohol, bei 159 bis 161°, *Dihexahydrochinolylthioharnstoff*, $(C_9H_{12}N)_2:CS$ Nadeln, bei 129°, *Benzoylhexahydrochinolin*, $C_9H_{12}N(COC_6H_5)$ weifse Nadeln aus Alkohol, bei 119 bis 121°. Die Oxydation des Benzoylhexahydrochinolins verläuft der Hauptsache nach unter Bildung von Benzoylanthranilsäure (Schmelzp. 176,5 bis 177°); daneben entstehen Benzamid, Benzoësäure und Oxalsäure. Hexahydrochinolin absorbirt in Chloroformlösung 2 Atome Brom und liefert einen unbeständigen Körper, welcher durch Wasser unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Hexahydrochinolin und einer Verbindung zerlegt wird, welche aus Aether durch

---

[1] Ber. 27, 1478—1481.

Bromwasserstoffgas als *Monobromhexahydrochinolinbromhydrat* vom Schmelzp. 184° gefällt wird. *Min.*

Julius Tafel. Ueber die Oxydation hydrirter Chinoline [1]). — Tetrahydrochinolin wird durch Erhitzen mit einer Lösung von Mercuriacetat glatt in Chinolin verwandelt. Nach derselben Methode wurden *Bz-3-Methyltetrahydrochinolin*, *Bz-1-Methyltetrahydrochinolin* und *Tetrahydrochinaldin* in die entsprechenden Chinoline verwandelt. — Aus der o-Chinolinbenzcarbonsäure wurde durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die *Tetrahydrochinolin-bz-1-carbonsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, dargestellt. Farblose Nadeln aus Ligroin. Schmelzp. 163°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberacetat als Hauptproduct Tetrahydrochinolin. Bz-1-Chinolincarbonsäure konnte nur in ganz geringer Menge isolirt werden. Die Oxydation der Oxytetrahydrochinoline verlief in anderer Richtung. *Min.*

V. Vincenzi. Ueber das Hydrochinolin von Königs und Lellmann [2]). — Bei der Reduction des Chinolins durch Ammoniak und Zinkstaub hatte Königs ein Dihydrochinolin erhalten, welches später von Lellmann als ein Polymeres von C_9H_9N und zwar $(C_9H_9N)_2$ erkannt wurde. Aus dem Reductionsproducte des Chinolins konnte nun Verfasser durch mehrmals wiederholtes Ausziehen mit Alkohol zwei amorphe Körper isoliren, deren Schmelzpunkte bei 172 bis 174°, resp. 184 bis 187° lagen und welche in Eisessig die doppelte $(C_9H_9N)_2$, in Benzol die vierfache Formel $(C_9H_9N)_4$ besafsen. Das *Hydrochinolin* ist eine secundäre Base, da es eine Nitrosoverbindung liefert. Der bei 184 bis 187° schmelzende Körper addirt ferner Brom, der Verfasser konnte aber die reine Bromverbindung nicht erhalten. *Mio.*

A. Ferratini. Ueber die chemischen Charaktere der Dihydrochinoline [3]). — Das Trimethyldihydrochinolin, welches Verfasser durch Einwirkung von Jodmethyl auf Indol früher erhalten hat, zeigt nicht das charakteristische Verhalten der echten Chinolinabkömmlinge, sondern es besitzt noch eine Reihe von Eigenschaften der Indole. Dem Verfasser ist es in der That gelungen, mit dem Trimethyldihydrochinolin alle diejenigen Reactionen auszuführen, welche E. Fischer und P. Wagner [4]) mit dem Methylketol aus-

---

[1]) Ber. **27**, 824—826. — [2]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 97—100. — [3]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 190—196. — [4]) Ann. Chem. **242**, 372, 383; JB. f. 1887, S. 1234.

geführt haben, d. h. der in dem Trimethyldihydrochinolin noch vorhandene Methinwasserstoff wurde durch Acetyl-, durch die Benzylidengruppe und durch den Rest des Azobenzols ersetzt. — *Acetyltrimethyldihydrochinolin*, $C_6H_4:C_3H(CH_3)_2.(COCH_3).NCH_3$.
$\alpha\gamma$ β
Trimethyldihydrochinolin wurde bei 160° mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in einer Kohlensäureatmosphäre 12 Stunden lang erhitzt. Es wurde darauf das überschüssige Anhydrid durch Destillation im Vacuum entfernt, die zurückgebliebene Masse mehrmals mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt und die Fällung endlich verschiedene Male aus Wasser und aus Ligroin umkrystallisirt. Die neue Verbindung $C_{14}H_{17}ON$ bildet lange, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 100,5 bis 101,5°, sie besitzt noch basische Eigenschaften, da sie noch in verdünnten Säuren löslich ist und mit Gold-, resp. Platinchlorid Doppelsalze liefert. Das Chloraurat ist zersetzlich, das Chloroplatinat dagegen beständig und schmilzt bei 203 bis 204°. — *Benzylidentrimethyldihydrochinolin*, $C_6H_5CH:[C_6H_4:C_3H(CH_3)_2.NCH_3]_2$. Schon beim Mischen von Trimethyldihydrochinolin mit Benzaldehyd fängt die Reaction an, welche durch Erhitzen auf dem Wasserbade rasch vervollständigt wird. Durch zweckmäfsiges Reinigen wurde aus der Reactionsmasse die Verbindung $C_{31}H_{34}N_2$ vom Schmelzp. 142 bis 144° erhalten. — *Trimethyldihydrochinolinazobenzol*, $C_6H_4:C_3H(CH_3)_2.(N_2C_6H_5)NCH_3$.
$\alpha\gamma$
Eine essigsaure Lösung von Trimethyldihydrochinolin wurde bei 0° mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid gemischt; nach kurzer Zeit schied sich die erwähnte neue Verbindung aus, welche nach Filtration in Essigsäure aufgelöst und mit Pikrinsäure als Pikrat gefällt wurde. Letzteres aus Alkohol umkrystallisirt bildet rothe Nädelchen, die sich bei 208 bis 209° zersetzen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{24}H_{22}O_7N_6$. *Mio.*

G. Ciamician und G. Boeris. II. Ueber die Constitution der Hydrochinoline, Betrachtungen und Versuche, betreffend die Structur der stickstoffhaltigen Kerne[1]). — Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen Ferratini's[2]), welcher gezeigt hat, dafs das aus Indolen durch Jodmethyl entstandene Trimethyldihydrochinolin, dessen Constitution erwiesenermafsen durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt wird, noch einige der Eigenschaften der Indole besitzt.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 299—310. — [2]) Siehe vorstehendes Referat.

```
       C——CH3              H——C——CH3
      /    \CH                /    \CH
 C6H4      |  CH3        C6H4       ‖
      \    C<      oder       \     C—CH3
       N/    H                 N/
       |                       |
       CH3                     CH3
```

Das durch Essigsäureanhydrid sich bildende Acetyltrimethyldihydrochinolin reagirt trotz der Anwesenheit einer Carbonylgruppe weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin, seine Ketonnatur wird indessen durch die Bildung eines Condensationsproductes mit dem Benzaldehyd bewiesen. Die Condensation vollzieht sich unter dem Einfluſs der Kalilauge, genau wie für die entsprechenden Ketone der Pyrrol- und Indolreihe; das dabei entstehende *Cinnamyldihydrotrimethylchinolin*, $C_{21}H_{21}ON = C_6H_4 : C_3(CH_3)_2.H.(CO.CH:CH.C_6H_5)NCH_3$, bildet orangegelbe, viereckige Tafeln vom Schmelzp. 152 bis 153°. Die Beziehung des Trimethyldihydrochinolins zum Indol wird auch dadurch gezeigt, daſs sein Jodhydrat beim Erhitzen im Kohlensäurestrom über seinen Schmelzpunkt Jodmethyl abspaltet und das Trimethylindol von Degen [1]) liefert. Diese Reaction ist gerade die Umkehrung des Vorganges, nach welchem das Dihydrotrimethylchinolin entstanden war. Aus dem Trimethylindol und Jodmethyl bildet sich das Trimethyldihydrochinolin wieder; in der That tritt die erwähnte Abspaltung von Jodmethyl nicht ein, wenn das jodwasserstoffsaure Trimethyldihydrochinolin im Rohr erhitzt wird, d. h. wenn das Entweichen des Jodmethyls verhindert wird. — Bei der Bildung der Dihydrotrimethylchinoline aus den verschiedenen Indolen wird offenbar zunächst das Indol methylirt, dann tritt die Chinolinbildung scheinbar mit derselben Leichtigkeit ein, wie die Bildung des Jodmethylats einer tertiären Base. Man könnte sogar versucht sein, anzunehmen, daſs wirklich zunächst das Trimethylindol sich additionell mit dem Jodmethyl vereinigt und daſs dann sofort Umlagerung und Chinolinbildung erfolgt. — Eine Erklärung für das eigenthümliche Verhalten des Dihydrotrimethylchinolins, welches trotz seiner chinolinartigen Constitution sich vielfach wie ein Indolderivat verhält, ist nach den Verfassern einfach in dem Begriff der *Kernhomologie* zu suchen. Ciamician hat schon 1885 [2]) diesen Begriff entwickelt, um die Beziehungen des damals entdeckten Pyrrolidins zum Piperidin auszudrücken. Später hat Bamberger [3]) beim Vergleichen der Eigenschaften

[1]) Ann. Chem. 236, 160; JB. f. 1886, S. 1147 ff. u. 1151. — [2]) Ber. 18, 2079; JB. f. 1885, S. 799 ff. — [3]) Ber. 24, 1897; JB. f. 1891, S. 960.

der Dihydroindole und der Tetrahydrochinoline den Begriff der *alicyklischen Homologie* aufgestellt, der sich offenbar mit jenem der Kernhomologie deckt. So hat auch Bamberger [1]) in sehr zutreffender Weise den Dihydrocollidindicarbonsäureester, unter Anwendung seiner centrischen Formeln mit fünfwerthigem Stickstoff, als Pyrrolderivat hingestellt. Gerade das Dihydrotrimethylchinolin ist geeignet, die Unzuverlässigkeit der Bamberger'schen Hypothese über das Vorhandensein eines fünfwerthigen Stickstoffs in Ringen zu zeigen, denn die stark basischen Eigenschaften der erwähnten Base sind nur durch Anwendung eines dreiwerthigen Stickstoffs zu erklären. *Mio.*

J. Guareschi. β-Cyan-γ-phenylpseudocarbostyril [2]). — In seiner Mittheilung über die Hydrochinolinverbindungen [3]) hat Verfasser mehrere Verbindungen beschrieben, die durch Einwirkung von Cyanessigäther auf o-Amidoacetophenon und auf o-Amidobenzaldehyd erhalten wurden. Verfährt man in derselben Weise mit dem o-Amidobenzophenon, so erhält man *β-Cyan-γ-phenylpseudocarbostyril*:

$$C_6H_4{<}^{CO.C_6H_5}_{NH_2} + \begin{matrix} CH_2.CN \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = C_6H_4{<}^{CO.C_6H_5}_{NH.CO.CH_2.CN} + C_2H_5OH$$

$$C_6H_4{<}^{CO.C_6H_5}_{NH.CO.CH_2.CN} = H_2O + C_6H_4{<}^{C(C_6H_5):C.CN}_{NH\text{———}CO}$$

Der neue Körper krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 267° und sublimirt bei höherer Temperatur. Er ist isomer mit dem 3,4-Phenylcyanisocarbostyril von Gabriel und Neumann [4]). *Min.*

J. Walter. Zur Darstellung des Chinolins [5]). — Erhitzt man bei der Darstellung des Chinolins nach Skraup zunächst das Nitrobenzol in einem mit Rückflufsglasrohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben zum Sieden, und läfst dann langsam die warme Mischung aus Glycerin, Anilin und Schwefelsäure zutropfen, so umgeht man die plötzliche heftige Einwirkung und das Aufschäumen, und man kann in kleineren Gefäfsen arbeiten. *Min.*

Victor Kulisch. Ueber eine Synthese von Chinolin [6]). — Chinolin entsteht durch Erhitzen von Glyoxal (20 g) mit o-Toluidin (50 g) und wässeriger Natronlauge (1:2, 25 g) auf 150° im Oelbade. Die Base (Siedep. 226 bis 228°) wurde durch ihr Pikrat

---

[1]) Ber. 24, 1763; JB. f. 1891, S. 842. — [2]) Ann. chim. farm. 19, 339—340. — [3]) JB. f. 1893, S. 1806. — [4]) JB. f. 1892, S. 1219 ff. — [5]) J. pr. Chem. [2] 49, 549—550. — [6]) Monatsh. Chem. 15, 276—279.

und ihr Platindoppelsalz indentificirt. Vermuthlich bildet sich bei dieser Reaction intermediär zunächst der o-Amidozimmtaldehyd, der sich dann weiter zu Chinolin condensirt. *Min.*

Eug. Bamberger und M. Kitschelt. Ueber eine Synthese des Chinolins [und Skatols][1]. — Die Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, ein zweifach hydrirtes Chinolin darzustellen. Durch Einwirkung von Dichlorhydrin auf Natriumformanilid und Verseifung mit alkoholischem Kali wurde der Aethylester des Monophenylglycolins und aus diesem mit Phosphorpentoxyd ein Gemenge von Chinolin, Skatol, Anilin, und eine secundäre Base erhalten, in welcher möglicher Weise das Dihydrochinolin vorliegt. Verfasser vermuthen, dafs dieses wohl zunächst entsteht, weiterhin aber theils zu Chinolin oxydirt, theils zu Skatol isomerisirt wird. Die Ausbeute an Skatol ist eine winzige. Der *Monophenylglycolinäthyläther*, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$, krystallisirt aus einem Gemenge von Aether und Ligroin in rhombischen Täfelchen. Schmelzp. 61,5°, Siedep. 217° bei 40 mm, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien, schwer löslich in Ligroin. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Körper $C_{13}H_{17}O_2N$ (gelbes Oel). Das Nitrosamin, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, ist ein gelbliches Oel. Beim Erhitzen des Aethers mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 155° entsteht das *Monophenylglycolin*, $C_6H_5.NH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$, welches aus warmem Benzol als feines Pulver krystallisirt. Schmelzp. 52°, Siedep. 249° bei 50 mm. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und in Wasser, sehr schwer in Ligroin. Die *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{15}O_3N$, bildet ein gelbliches Oel. Die *Benzoylverbindung* krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 113°. Beim Erhitzen des Glycolins mit Chlorzink auf 230° erhält man ein Gemenge von Chinolin, Skatol, Anilin und einer secundären Base. Die starke Basicität des Dihydrotrimethylchinolins läfst nach Verfassern die von Ciamician vertretene Zugehörigkeit zur Indolgruppe — die Kernhomologie mit dem Trimethylindol — als zweifelhaft erscheinen. *Min.*

O. Doebner. Nachweis des Chinolins im Braunkohlentheer[2]. — Neben den unter 200° siedenden Pyridinbasen enthält der Braunkohlentheer noch höher, bis 300° siedende basische Oele, in welchen nach Versuchen des Verfassers vorzugsweise Chinolinbasen vorliegen. Aus der Fraction 240 bis 245° wurde *Chinolin* in ganz reinem Zustande isolirt. Aus der Base wurde ein Pikrat

---

[1]) Ber. 27, 3421—3427. — [2]) Arch. Pharm. 232, 691—693.

vom Schmelzp. 203° erhalten. Die aus dem Pikrat abgeschiedene Base zeigte den Siedep. 230° und gab ein Jodmethylat vom Schmelzpunkt des Chinolinjodmethylats. Auch das Jodäthylat erwies sich mit dem des Chinolins (Schmelzp. 153°) als identisch.
Min.

Ad. Claus und Alfr. Schedler. p-Chlorchinolin[1]). — *Reines p-Chlorchinolin* krystallisirt in farblosen Nadeln oder aus Aether in prismatischen Säulen vom Schmelzp. 40 bis 41° und Siedep. 261 bis 262°. Das *Jodmethylat* bildet goldgelbe, platte Säulen und Prismen und schmilzt bei 248° unter Zersetzung. Das *Chlormethylat* bildet gelbliche Prismen vom Schmelzp. 264° unter Zersetzung und liefert ein Platinsalz, $(Cl.C_9H_6N.CH_3Cl)_2PtCl_4$, orangerothe Säulen, das sich bei 278° zersetzt. Aus dem Bromhydrat des p-Chlorchinolins entsteht mit Brom das *p-Chlorchinolinhydrobromat-dibromid*, $C_9H_6ClNHBrBr_2$, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 129°, welches durch Erhitzen auf 180 bis 190° unter HBr-Abspaltung in *γ-Brom-p-chlorchinolin*, C_9H_5NClBr, übergeht. Diese Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 112°. Das Chlorhydrat, farblose Nädelchen, schmilzt bei 168°. Das Chloroplatinat bildet hellgelbe Nadeln oder orangerothe Prismen. Das Jodmethylat, orangegelbe Prismen, schmilzt bei 286 bis 287° unter Zersetzung. — *ana-Nitro-p-Chlorchinolin*, $NO_2.ClC_9H_5N$, entsteht als Hauptproduct durch Nitriren des p-Chlorchinolins mit Salpeterschwefelsäure und krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Säulen vom Schmelzp. 129°. Das Chlorhydrat (Schmelzp. 215°) bildet hellgelbe Prismen. Das Chloroplatinat krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in orangerothen Nadeln und Prismen, das Nitrat bildet grofse rhombische Tafeln und schmilzt bei 194° unter Zersetzung. Das *Jodmethylat* krystallisirt in rubinrothen Säulen vom Schmelzp. 243°; das Chlormethylat bildet hellgelbe Prismen und Platten vom Schmelzp. 178° unter Zersetzung und bildet ein Chloroplatinat (orangerothe Nadeln). Bei der Synthese des ana-Nitro-p-chlorchinolins aus m-Nitro-p-chloranilin entsteht als Nebenproduct das *m-Nitro-p-chlorchinolin* vom Schmelzp. 160 bis 161°. *ana-Amido-p-chlorchinolin*, $NH_2Cl.C_9H_5N + H_2O$, bildet sich durch Reduction des ana-Nitro-p-chlorchinolins mittelst Zinnchlorür und Salzsäure und krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in hellgelben, langen Nadeln. Schmelzpunkt wasserhaltig 115 bis 119°, wasserfrei ca. 135°. Das Chlorhydrat, blutrothe Täfelchen,

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 355—378; vgl. JB. f. 1893, S. 1781 ff.

schmilzt unscharf bei 215 bis 220°; das Platindoppelsalz krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in braunen Nädelchen vom Schmelzp. 250° unter Zersetzung. Durch Diazotirung des ana-Amido-p-chlorchinolins und Behandeln des Diazochlorids mit Kupferpulver entsteht *ana-p-Dichlorchinolin*, $C_9H_5Cl_2N$, farblose Nadeln, vom Schmelzp. 85°; das Chloroplatinat ist ein hellgelber Niederschlag. — *ana-Oxy-p-chlorchinolin*, $OH.Cl.C_9H_5N$, bildet sich bei der Umsetzung des ana-Diazosulfats mit verdünnter Kupferchlorürlösung. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 183 bis 184°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Chloroform und Aether. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen; das Jodmethylat messinggelbe Nadeln vom Schmelzp. 199 bis 201°. — *o-Nitro-p-Chlorchinolin*, $NO_2.Cl.C_9H_5N$, entsteht als ausschliefsliches Nitrirungsproduct beim langen Kochen des p-Chlorchinolins mit rauchender Salpetersäure. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 158°. Das Platindoppelsalz, orangegelbe Nadeln, zersetzt sich bei 251° und wird vom Wasser dissociirt. — *o-Amido-p-chlorchinolin*, $NH_2.C_9H_5ClN$, aus der o-Nitroverbindung durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, krystallisirt aus Alkohol oder Petroläther in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 73° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es bildet zwei Chlorhydrate: das neutrale Salz mit 2 Mol. HCl bildet rothe Krystalle vom Schmelzp. 228°; das einfachsalzsaure Salz, gelbe Nädelchen, schmilzt bei 208°. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_7N_2Cl.HCl)_2PtCl_4$, braune Krystalle, zersetzt sich bei 212 bis 213°. Das Jodmethylat bildet orangegelbe Nädelchen vom Schmelzp. 178°. Durch Diazotiren und Zersetzen der Diazochloridlösung mit Kupferpulver wird das o-Amido-p-Chlorchinolin in das o-p-Dichlorchinolin vom Schmelzp. 104° übergeführt. — *p-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure*, $C_9H_5NCl.SO_3H + H_2O$, entsteht als Hauptproduct beim Erwärmen von p-Chlorchinolin mit 60 Proc. Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade oder auf 170 bis 180°. Tafelförmige oder würfelähnliche Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser. Das Kaliumsalz, $C_9H_5ClN.SO_3K + 1^1/_2 H_2O$, bildet grofse glasglänzende Krystalle. Beim Erhitzen der Sulfosäure mit Salzsäure auf 300 bis 310° entsteht p-Chlorchinolin vom Schmelzp. 40 bis 41°. Durch Reduction entsteht die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure vom Schmelzp. 318°. — *p-Chlorchinolin-o-sulfonsäure*, $C_9H_5ClNSO_3H$, entsteht durch Sulfonirung des p-Chlorchinolins bei 280 bis 300° und krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Säulchen oder Nädelchen. Das Kaliumsalz bildet glasglänzende, farblose Säulen und ist in Wasser sehr schwer löslich. *Min.*

Ad. Claus und H. Howitz. Ueber β-Bromchinolin und γ-Bromchinolin[1]). — Das von Claus und Collischonn durch directe Bromirung des Chinolins dargestellte Monobromderivat, welches bisher als γ-Bromchinolin angesprochen worden ist, ist nunmehr als *β-Bromchinolin* zu bezeichnen. Das Kynuren liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Chlorchinolin, welches beim Erhitzen mit Salzsäure in Kynuren zurückverwandelt wird. Durch Erhitzen von Kynuren mit Phosphorpentabromid auf 120 bis 130° entsteht neben einem Dibromchinolin vom Schmelzp. 82° das wahre *γ-Monobromchinolin* vom Schmelzp. 25°, welches ein Jodmethylat, gelbe Prismen, vom Schmelzp. 265 bis 270° liefert. Bei der Oxydation des Jodmethylates mit Ferricyankalium entsteht kein krystallisirendes Chinolin. Beim Erhitzen des γ-Bromchinolins mit Salzsäure auf 150° entsteht wieder Kynuren. Das Dibromchinolin (Schmelzp. 82°) aus Kynuren, offenbar die β-γ-Dibromverbindung, liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° das *β-γ-Dioxychinolin*, farblose Blättchen vom Schmelzp. 340°. — Das γ-Bromchinolin wurde auch aus der Cinchoninsäure, welche die Carboxylgruppe in γ-Stellung enthält, dargestellt. Cinchoninsäureamid, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 181°, wird durch Oxydation in alkalischer Lösung in *γ-Amidochinolin* übergeführt. Letzteres liefert eine Krystallwasserverbindung, farblose Nadeln, vom Schmelzp. 70°. Das wasserfreie γ-Amidochinolin schmilzt bei 153 bis 154°. Beim Diazotiren des γ-Amidochinolins in concentrirter salzsaurer Lösung erhält man statt der Diazoverbindung *γ-Chlorchinolin*, welches mit dem aus Kynuren dargestellten Körper identisch ist. Bei Anwendung von concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht das bereits bekannte *β-Brom-γ-Amidochinolin*, $C_8H_7N_2Br$, vom Schmelzp. 203°. Durch Diazotiren des γ-Amidochinolins in Schwefelsäurehydratlösung und Behandeln der Diazoverbindung mit Wasser entsteht Kynuren, mit Kupferbromür-Lösung entsteht das aus Kynuren dargestellte Bromchinolin. Beim Diazotiren des β-Brom-γ-Amidochinolins mittelst Schwefelsäurehydrat und Zersetzen der Diazoverbindung entsteht das β-Bromchinolin, identisch mit dem durch directe Bromirung des Chinolins erhaltenen und bis jetzt als γ-Bromchinolin angesprochenen Product. *Min.*

Ad. Claus und K. Reinhard. p-Bromchinolin. III. p-ana-γ-Tribromchinolin und o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin[2]). — *p-Brom-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 232—239 u. 480. — [2]) Daselbst [2] 49, 525—539.

chinolinjodmethylat, $BrC_9H_6NCH_3J$, bildet chromgelbe Nadeln vom Schmelzp. 278°. Das *Chlormethylat* krystallisirt in farblosen tafelförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 238°, und giebt ein Platinsalz, orangegelbe Prismen, welches bei 300° noch nicht schmilzt. *p-Bromchinolinjodäthylat* bildet goldgelbe, glänzende, nadelförmige oder prismatische Krystalle vom Schmelzp. 194°. Das *Chloräthylat*, farblose Nädelchen, schmilzt bei 145°. Durch Nitriren des p-Bromchinolins mit Salpeterschwefelsäure entsteht nur das *ana-Nitro-p-bromchinolin* vom Schmelzp. 130°, welches ein *Chlormethylat*, $NO_2Br.C_9H_5N.CH_3Cl$, topasfarbige, rhombische Prismen, vom Schmelzp. 203° liefert. Das Platinsalz des Chlormethylates bildet prismatische Krystalle vom Schmelzp. 278 bis 280° unter Zersetzung. — *o-Nitro-p-bromchinolin* bildet sich beim langen Kochen von p-Bromchinolin mit concentrirter Salpetersäure unter Rückfluſs und bildet kleine, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 170°. Es besitzt sehr schwach basische Eigenschaften. Das Platindoppelsalz, gelbe Prismen vom Schmelzp. 265 bis 268°, erleidet sehr leicht Dissociation. — *o-Amido-p-bromchinolin*, $NH_2.Br.C_9H_5.N$, wird durch Reduction der Nitroverbindung erhalten. Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 76 bis 77°. Das Chlorhydrat, gelbrothe Nädelchen vom Schmelzp. 236 bis 237°, enthält 2 Mol. Wasser. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in rothorangefarbigen, rosettenartigen Aggregaten. Durch Diazotirung und Umsetzung des Diazobromides mit Bromkalium und Kupferpulver entsteht das *o-p-Dibromchinolin* vom Schmelzp. 101°. — Bei der Sulfonirung des p-Bromchinolins tritt die Bedeutung der Temperatur viel weniger hervor, wie beim p-Chlorchinolin. Mit 60proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure bei 170 bis 180° werden *o- und ana-Sulfosäure* zu etwa gleichen Theilen gebildet. Die Trennung der beiden Säuren gelingt leicht durch die Kalisalze; das Salz der o-Säure, Prismen, ist schwerer löslich; das Kalisalz der ana-Sulfonsäure krystallisirt in rhombischen Tafeln und Platten. Die Nadeln der o-Sulfonsäure sind wasserfrei, die tafelförmigen Krystalle der ana-Sulfonsäure enthalten 1 Mol. Wasser. Beide Säuren schmelzen noch nicht bei 330°. Der Stellungsnachweis wurde durch Reduction mit Zink und Salzsäure ausgeführt. Die o-Säure liefert die Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure vom Schmelzp. 243°, die ana-Säure die Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure vom Schmelzp. 315 bis 318° unter Zersetzung. *Salze der o-Sulfonsäure:* $BrC_9H_5N.SO_3K$, säulenförmige Krystalle; $(BrC_9H_5N.SO_3)_2.Ca + H_2O$, Nädelchen; $(BrC_9H_5N.SO_3)_2Ba$, amorph, in Wasser schwer

löslich. *Salze der ana-Sulfonsäure:* $BrC_9H_5N.SO_3K + 1^1/_2 H_2O$, farblose Platten und Prismen; das Ammoniumsalz bildet Nädelchen; $(BrC_9H_5N.SO_3)_2Ca + 5H_2O$, farblose Krystalle; $(BrC_9H_5N.SO_3)_2Ba$, farblose Nadeln. — Bei der Einwirkung von Brom auf die beiden p-Bromchinolinsulfonsäuren gelingt es nicht, ein zweites Bromatom in eine derselben einzuführen, ohne dafs zugleich auch die Sulfongruppe durch ein drittes Bromatom ersetzt wird. Die entstehenden Tribromchinoline sind immer mit Tetrabromchinolin verunreinigt und können davon durch Digestion mit concentrirter Salpetersäure befreit werden, welche nur die Tribromchinoline löst. Das *o-p-γ-Tribromchinolin* schmilzt bei 169°. Das *p-ana-γ-Tribromchinolin* bildet farblose Nädelchen (durch Sublimation) vom Schmelzp. 149°. Das *o-p-ana-γ-Tetrabromchinolin* wird durch Sublimation in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 205° erhalten. Es entsteht auch durch Bromiren von o-p-γ-Tribromchinolin, aus dem Nitroderivat des o-p-γ-Tribromchinolins durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom und endlich aus dem o-p-ana-Tribromchinolin. *Min.*

Ad. Claus und Alf. Ammelburg. Meta-ana-Dibromchinolin. IV. m-ana-γ-Tribromchinolin und V. o-m-ana-Tribromchinolin [1]). — *Meta-ana-Dibromchinolin* schmilzt bei 112°. Das *Jodmethylat*, $Br_2C_9H_5NJCH_3$, aus den Componenten bei 130 bis 135°, tritt in zwei Modificationen auf. Beim langsamen Erkalten einer heifsen, wässerigen Lösung erhält man blutrothe prismatische Blättchen, beim raschen Abkühlen krystallisiren hellgelbe Nädelchen. Die hellgelbe Modification geht beim Stehen in die blutrothe über. Das *Chlormethylat des Dibromchinolins* krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 236° und liefert ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 249°. Das Hydrobromat des meta-ana-Dibromchinolins krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 288° und liefert mit Brom ein Dibromid, $Br_2C_9H_5N.HBr.Br_2$, orangefarbene Tafeln oder Säulen vom Schmelzp. 215°, welches an der Luft Brom abgiebt, mit Wasser oder Alkohol sofort dissociirt, beim Erhitzen auf 180 bis 200° das ursprüngliche m-ana-Dibromchinolin, beim Erhitzen mit Brom auf 200° im Rohr das *m-ana-γ-Tribromchinolin*, farblose Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 125 bis 126° liefert. Die basischen Eigenschaften dieses Tribromchinolins sind sehr gering; mit Salpeterschwefelsäure liefert es ein Nitroderivat vom Schmelzp. 198°. — *o-Nitro-m-ana-Dibromchinolin*, $NO_2Br_2C_9H_4N$, entsteht durch Nitrirung

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 29—37.

des m-ana-Dibromchinolins mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäurehydrat auf dem Wasserbade. Farblose Prismen und Platten aus heifsem Alkohol. Schmelzp. 198°. Liefert keine Verbindung mit Jodmethyl und krystallisirt aus concentrirter Salzsäure unverändert. Das Chloroplatinat bildet gelbe, vier- resp. sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 291°. *o-Amido-m-ana-Dibromchinolin*, $NH_2 . Br_2 . C_9 H_4 N$, aus der Nitrodibromverbindung durch Reduction mit Salzsäure und Zinnchlorür. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Wenig löslich in kochendem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Das Chlorhydrat bildet rothe Nädelchen vom Schmelzp. 191°, das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln. — *o-m-ana-Tribromchinolin* entsteht aus o-Amido-m-ana-Dibromchinolin durch Diazotirung bei Gegenwart von Kupferbromür und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 141°. Es besitzt geringe basische Eigenschaften, liefert kein Jodmethylat und wird beim Erhitzen mit dem üblichen Nitrirungsgemisch auf dem Wasserbade nicht nitrirt. Das Platindoppelsalz, $(Br_3 . C_9 H_4 N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Salzsäure in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 280° unter Zersetzung. *Min.*

A. Claus und J. Steinitz. Ueber Ester und Betaïne von Chinolinsulfosäuren [1]). — Alle bis jetzt dargestellten Chinolinsulfonsäuren sind am stickstofffreien Ringe sulfonirt. Es ist schon früher gezeigt worden [2]), dass die p- und ana-Sulfonsäure des Chinolins bei der Umsetzung ihrer Silbersalze mit Halogenalkylen nur Betaïne bilden, während die Chinolin-o-Sulfonsäure keine Spur Betaïn, sondern neben freier Säure Ester entstehen läfst. Auch Verfasser sind keiner Sulfonsäure des Chinolins begegnet, welche zugleich Ester und Betaïn zu liefern vermöchte und ebenso wenig konnten sie von einer der Sulfonsäuren ein Esteralkylat erhalten. Weder Ester noch Betaïne addiren Halogenalkyl; dagegen zerfallen die Sulfonsäureester bei einer bestimmten Temperatur leicht in Sulfonsäurehydrat und einen terpenartig riechenden Kohlenwasserstoff, wohl ein Polymerisirungsproduct des abgespaltenen Alkylenrestes. — *Chinolin-o-sulfosäuremethylester*, $C_9 H_6 N . SO_2 . OCH_3$, wird aus dem Silbersalz und Jodmethyl im Rohr bei 85° erhalten. Er ist leicht in Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und sehr schwer in Ligroin löslich und krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzp. 96°.

---

[1]) Ann. Chem. 282, 130—138. — [2]) Ber. 18, 366; JB. f. 1885, S. 1533 f.

Wird von Wasser, Säure und Methylalkohol zersetzt. *Chinolin-o-sulfonsäureäthylester*, $C_9H_6N.SO_3C_2H_5$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 73°. *Chinolin-o-sulfonsäurebenzylester*, $C_9H_6N.SO_3.C_7H_7$, krystallisirt aus Aether in sechsseitigen Tafeln und Prismen vom Schmelzp. 84° und entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes mit Benzylchlorid auf 90° im Rohr. — *Chinolin-ana-sulfonsäuremethylbetaïn*, $C_{10}H_9O_3NS$, wird durch Erhitzen mit einem Ueberschufs von Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten und bildet säulenförmige oder platte Krystalle, die bei 360° noch nicht schmelzen, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer, in Aether und Benzol unlöslich sind. Das *Chinolin-p-sulfonsäuremethylbetaïn*, $C_{10}H_9O_3NS$, entsteht leicht aus dem Silbersalz der p-Sulfonsäure durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr auf 100°. — Die p-Bromchinolin-ana-sulfonsäure und die entsprechende p-Chlor-ana-sulfonsäure bilden bei der Umsetzung ihrer Silbersalze mit Jodmethyl die beständigen, noch beim Erhitzen bis zu 360° unveränderten, in Wasser löslichen Betaïne. *Min.*

Ad. Claus in Freiburg, Baden. Verfahren zur Darstellung von m-Chlor- und m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 73145 vom 24. Januar 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 72942 vom 25. August 1892 [1])]. — Wie in dem Patent Nr. 72942 zur Darstellung der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure vorgeschrieben ist, wird auch für die Darstellung des Chlor- und Bromderivates der o-Oxychinolinsulfonsäure verfahren, mit dem einzigen Unterschied, dafs für die Darstellung der Chlorverbindung die Zugabe des Jodkaliums fortfällt, für die Darstellung der Bromverbindung dagegen das Jodkalium durch die äquivalente Menge Bromkalium ersetzt wird. *Min.*

Ad. Claus in Freiburg, Baden. Verfahren zur Darstellung der m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure. D. R.-P. Nr. 72942 vom 25. August 1892 [2]). — Die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure, erhältlich durch Sulfuriren des o-Oxychinolins vom Schmelzp. 76° mit englischer Schwefelsäure in der Hitze oder mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte, ist ausgezeichnet durch die grofse Leichtigkeit, mit der sie Halogenatome in die sogenannte Metastellung des Chinolinkernes für Wasserstoff eintreten läfst. Die Jodirung gelingt z. B. mit Jod in Lösung von kohlensaurem Alkali, besser mit Jod, kohlensaurem Alkali und späterem Einleiten von Chlor, und am besten durch Einwirkung von Jodkalium, Chlorkalk und Salzsäure. Die m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure

---

[1]) Patentbl. 15, 198. — [2]) Daselbst 15, 131.

ist in Wasser nur sehr wenig löslich und erleidet bei anhaltendem Kochen langsame Zersetzung unter Entwickelung von Jodgeruch. Beim Versetzen ihrer alkalischen Lösung mit Salzsäure kann man sie in langen, durchsichtigen, gelben Nadeln und Säulen erhalten, die beim raschen Erhitzen scharf bei 285° unter lebhafter Zersetzung und Ausgabe von Joddämpfen schmelzen. Sie bildet mit Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale, in denen nur der Wasserstoff der Sulfongruppe, und basische, in denen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Metall vertreten ist. *Min.*

E. Holdermann. Ueber Loretin[1]). — Verfasser stellte Versuche an über die Neutralisation der unter dem Namen *Loretin* als Antisepticum in den Handel kommenden *m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfosäure* mit Kalilauge an und fand, dafs beim Versetzen der mit Wasser übergossenen Verbindung mit Normalkalilauge bis zur vollständigen Lösung derselben, wobei das intensiv orangerothe *neutrale Kaliumsalz* entsteht, nicht ganz so viel Kalilauge verbraucht wird, als das neutrale Salz erfordert, was Verfasser dadurch erklärt, dafs das ihm vorliegende Präparat nicht unbeträchtliche Mengen seines Alkalisalzes enthielt. Wird nach der Bildung des rothen, neutralen Salzes noch weiter titrirt, so tritt nach Verbrauch eines zweiten Moleküls Kalilauge die durch die Bildung des *basischen Salzes* bedingte Grünfärbung auf. Wird an Stelle der Kalilauge zur Neutralisation der Säure Natriumbicarbonat verwendet, so tritt wohl die Rothfärbung des neutralen, nicht aber die Grünfärbung des basischen Salzes auf. *Wt.*

A. Ammelburg. Zur Kenntnifs des Loretins[2]). — Verfasser polemisirt gegen die von Holdermann[3]) aufgestellte Behauptung, dafs in dem von den Höchster Farbwerken gelieferten *Loretin* nachweisbare Mengen von Alkali enthalten seien, indem er Holdermann's Beobachtung, dafs er bei der Titration von Loretin zur Lösung der Substanz weniger Kalilauge gebraucht habe, als 1 Mol. entspricht, dadurch erklärt, dafs er darauf hinweist, dafs der Punkt der vollkommenen Lösung nicht auch zugleich der Punkt der neutralen Reaction ist. Die Umwandlung der neutralen Salze des Loretins in basische, deren Farbe im reinen Zustande nicht grün, sondern gelb ist, wird nicht durch

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 9, 22—23; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 907. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 243—244; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 907—908. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

Alkalidicarbonate, wohl aber durch neutrale Alkalicarbonate bewirkt, wobei eine Spaltung derselben in Dicarbonate und freies Alkali vor sich geht. Aufserdem mufs aber noch ein Ueberschufs von neutralem Carbonat vorhanden sein, um das basische Salz neben dem Dicarbonat in der Lösung unverändert zu erhalten. Die Alkalisalze des Loretins zersetzen sich beim Kochen in wässeriger Lösung unter Jodabscheidung. Aus den rothen Lösungen krystallisirt das neutrale Salz in fast farblosen, wasserfreien Krystallen aus. Löst man die gelben Krystalle des basischen Salzes auf, so krystallisiren aus der Lösung zum Theil orangerothe, glasglänzende Prismen mit Krystallwasser aus, welche auf $1^1/_2$ Atome Metall 1 Mol. Loretin enthalten. Das im wasserfreien Zustande ein orangegelbes Pulver darstellende *neutrale Calciumsalz* krystallisirt aus heifser verdünnter Lösung in rubinrothen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches es bei 113° unter Farbenumschlag wieder abgiebt. Dieses Salz wird bei der Darstellung der rothen Loretingaze auf der Faser selbst erzeugt, ist absolut ungiftig und kann behufs Sterilisirung bis auf 180° erhitzt werden. *Wt.*

Lembach u. Schleicher in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines Conservirungs- und Desinfectionsmittels aus Oxychinolin, Schwefelsäure und Phenol. D. R.-P. Nr. 73117 vom 6. März 1892 [1]). — Man läfst in Gegenwart von Wasser 2 Mol. o-Oxychinolin, 1 Mol. Schwefelsäure und 1 Mol. Phenol in der Wärme auf einander einwirken. Die Reihenfolge, in welcher diese Körper zusammengebracht werden, ist völlig gleichgültig, indem immer derselbe chemisch einheitliche Körper von der Formel $C_{24}H_{28}SN_2O_{10}$ entsteht. Aus Wasser krystallisirt er in bernsteingelben, sechsseitigen Säulen vom Schmelzp. 78 bis 83°. Er hat insbesondere deshalb ein hohes Interesse, weil er die kräftigsten antibacteriellen Wirkungen entfaltet, dabei völlig reizlos und relativ ungiftig ist. Setzt man an die Stelle von o-Oxychinolin p- oder ana-Methyl-o-Oxychinolin oder an Stelle von Phenol Kresol, so erhält man die entsprechenden homologen Verbindungen. *Min.*

E. Jahn. Analgen (o-Aethoxy-ana-monobenzoylamidochinolin [2]). — Die Darstellung des *Analgens* [*o-Aethoxy-ana-monobenzoylamidochinolins* [3])] geschieht in der Weise, dafs Chinolin durch Behandeln mit Methylbromid und Aetznatron in Aethoxychinolin,

---

[1]) Patentbl. 15, 155; vgl. auch Chemikerzeit. 1894, S. 613. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1238—1239. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 1798 ff.

dieses durch Behandeln mit Salpetersäure in Aethoxynitrochinolin übergeführt, dieses auf dem gewöhnlichen Wege zu Aethoxyamidochinolin reducirt und dieses durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Soda in wässeriger Lösung in *Analgen* umgewandelt wird. Dasselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt so ein weifses, krystallinisches, bei 208° schmelzendes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches und in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht lösliches Pulver dar. Es dient als Heilmittel gegen Neuralgie und verschiedene Leiden nervöser Natur, ist ohne Wirkung auf das Herz und ruft im Körper keine unangenehmen Symptome hervor. Nur der Harn färbt sich in Folge der Einnahme von Analgen dunkelroth. Im menschlichen Körper wird das Analgen weder vollständig zerstört, noch die Benzoylgruppe aus demselben unter völliger Oxydation des Restes abgespalten. *Wt.*

R. Cohn. Ueber das Verhalten einiger Chinolinderivate im thierischen Organismus[1]). — Verfasser untersuchte das Verhalten von *Chinaldin*, *o-Methylchinolin und p-Methylchinolin* im thierischen Organismus, indem er sein besonderes Augenmerk auf das Auftreten synthetischer Processe hierbei richtete. Mit Hunden und Kaninchen angestellte Versuche ergaben, dafs das *Chinaldin* im Organismus sowohl des Hundes als auch des Kaninchens vollständig zerstört wird. Auch das *o-Methylchinolin* scheint im Organismus des Hundes einer vollständigen Zerstörung anheimzufallen, und das *p-Methylchinolin* wird ebenfalls im Organismus des Hundes fast ganz zerstört, nur etwa 7 Proc. entgehen dem Zerfall und werden in Form von *p-Chinolincarbonsäure* ausgeschieden. Synthetische Processe wurden bei den Versuchen mit den Methylchinolinen nicht beobachtet. Der Chinolinkern scheint im Thierkörper besonders leicht zerstört werden zu können. *Wt.*

Th. Methner. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Chinaldin[2]). — *Chinaldinalkin*, $C_9H_6N.CH_2.CH_2.OH$, entsteht durch Erhitzen von Chinaldin mit 40proc. Formaldehydlösung im Rohr im Wasserbade. Es krystallisirt aus Aether in weifsen bis gelblichen Blättchen und Nädelchen oder in dicken, zu Rosetten angeordneten Nadeln, aus Benzol in Warzen. Schmelzp. 94 bis 95°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und verdünntem Alkohol, löslich in heifsem Wasser, heifsem Benzol, absolutem Aethyl- und Methylalkohol. Das Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_{11}ONHCl.3HgCl_2$, weifse Nadeln, schmilzt bei 135 bis 136°,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 210—218. — [2]) Ber. 27, 2689—2693.

das Golddoppelsalz, $C_{11}H_{11}ON.HCl.AuCl_3$, gelbe Nadeln oder vierseitige Prismen, bei 134 bis 135°, das Platindoppelsalz, orangegelbe Blättchen, bei 208 bis 209°; das Pikrat bildet lange, verfilzte, schwefelgelbe Nadeln. Durch Erhitzen des Alkins mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 150 bis 160° entsteht das *Vinylchinolin*, $C_9H_6N.CH:CH_2$, welches nicht rein dargestellt werden konnte. Das unreine Product stellt ein hellgelbes Oel dar, das einen angenehmen Geruch besitzt. Das Chlorhydrat ist sehr zerfliefslich; das Quecksilberdoppelsalz, $C_{11}H_9NHCl.HgCl_2$, weifse Nadeln, schmilzt bei 151 bis 152°, das Golddoppelsalz, gelbe Nädelchen, bei 152 bis 153°, das Platindoppelsalz, prismatische, orangerothe Nadeln, wird bei 182° braun bis schwarz, ohne zu schmelzen. Bei der Reduction des Alkins mit Natrium und Alkohol wurde eine Base erhalten, die dem Ausgangsproduct sehr ähnlich war. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde Tetrahydrochinaldin neben unverändertem Alkin erhalten. *Min.*

S. Dzierzgowski. Ueber die Condensationsproducte von Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd mit Chinaldin [1]). — *Salicyläthylenchinolin*, $C_{17}H_{13}ON$, bildet sich beim Erhitzen von Chinaldin mit Salicylaldehyd und einem Fünftel des Gewichtes von Chlorzink auf dem Wasserbade. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 209°, ist in Wasser und Alkalicarbonaten unlöslich, löslich in Alkohol und in Alkalien, wenig löslich in Chloroform, Aether und Benzol. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}ON.HCl$, krystallisirt mit 1 oder $1^1/_2$ Mol. Wasser in orangerothen Nadeln vom Schmelzp. 255 bis 260°. Giebt mit den Alkaloïdreagentien gelbe Niederschläge. Sulfat, Acetat, Oxalat und Tartrat sind krystallinische, in Wasser schwer lösliche Salze. Metallisches Natrium reducirt die Base in alkoholischer Lösung zu *Salicyläthyltetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{19}ON$, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 121° krystallisirt. Die Base löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, Benzol und Chloroform; in Wasser ist sie unlöslich. Das Chlorhydrat bildet blätterige Krystalle oder Prismen vom Schmelzp. 223 bis 225°. Mit den Alkaloidreagentien erhält man weifse oder gelbe Niederschläge. — *p-Oxybenzäthylenchinolin*, $C_{17}H_{13}ON$, aus p-Oxybenzaldehyd und Chinaldin, krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 258 bis 259°. Schwerer löslich in Alkohol als das Salicyläthylenchinolin. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}ON.HCl + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in purpur-

---

[1]) Ber. 27, 1979—1983.

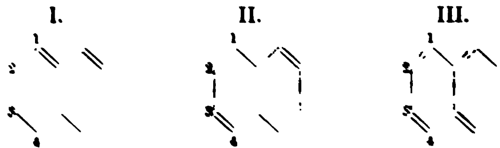
rothen Nadeln vom Schmelzp. 264 bis 266°. — Das *p-Oxyäthyltetrahydrochinolin*, $C_{17}H_{19}ON$, krystallisirt in farblosen Rhomboëdern vom Schmelzp. 115°, das Chlorhydrat in Nadeln vom Schmelzp. 282°. *Min.*

Franz Wenzel. Synthese des Kynurins[1]). — Aus Cinchoninsäureester (Schmelzp. 13°, Siedep. 173° bei 15 mm) stellt Verfasser Cinchoninsäureamid, Nadeln aus Essigäther, Schmelzp. 178°, dar und aus letzterem durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung erhält er γ-Amidochinolin (Schmelzp. 154°) neben *Brom-γ-amidochinolin*, $C_9H_7N_2Br$, welches aus Benzol in monoklinen Nadeln vom Schmelzp. 199° krystallisirt. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Lösung des γ-Amidochinolins tritt schon bei —5° Stickstoffentwickelung ein. Statt des Diazokörpers erhält man in quantitativer Ausbeute das *γ-Chlorchinolin*, C_9H_6NCl, welches bei 29 bis 30° schmilzt, bei 260 bis 261° siedet und mit dem von Skraup durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kynurin erhaltenen Körper identisch ist. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_6NCl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 278 bis 279°. Die *Goldverbindung*, $C_9H_6NCl.HCl + AuCl_3$, bildet kleine, citronengelbe Kryställchen vom Schmelzp. 242 bis 244°. — *Aethylkynurin*, $C_9H_6NO.C_2H_5$, bildet sich durch Erhitzen von Chlorchinolin mit Natriumäthylat im Rohre auf 120°. Farb- und geruchloses Oel. Siedep. 186,5° bei 30 mm Druck. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_6NOC_2H_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, bildet prismatische Krystalle vom Schmelzp. 213° unter Zersetzung; das Golddoppelsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Nädelchen vom Schmelzp. 169°. Durch Erhitzen von γ-Aethylkynurin mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 190° entsteht unter Abspaltung von Chloräthyl in theoretischer Ausbeute das *γ-Oxychinolin* (Kynurin) vom Schmelzp. 200 bis 201°. Das synthetische Kynurin liefert bei der Behandlung mit Kali und Jodäthyl das oben beschriebene Aethylkynurin, welches nach Verfasser der *Pseudoäther* und nicht der wahre Aether des Kynurins ist, weil er mit Jodwasserstoff kein Jodäthyl abspaltet. *Min.*

W. Marckwald. Ueber die Constitution der Ringsysteme[2]). (II.) — In einer früheren Arbeit[3]) erörterte Verfasser die Frage, ob

[1]) Monatsh. Chem. **15**, 453—468. — [2]) Ann. Chem. **279**, 1—23; vgl. auch Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte 1893, II, S. 87. — [3]) Ann. Chem. **274**, 331; JB. f. 1893, S. 1791 ff.

sich die Existenz von Parabindungen im Benzol und seinen Derivaten nachweisen lasse, und gelangte dabei zu einem negativen Ergebnifs. Zu der Kritik von Claus[1]) bemerkt Verfasser, dafs auf die Untersuchungen v. Baeyer's über die Oxydation der $\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure und über die Entstehung der $\Delta^{2,5}$-Dihydrophtalsäure bei der Reduction der Terephtalsäure Rücksicht genommen wurde. Er zeigte, dafs in der Phtalsäure und Terephtalsäure die Carboxylgruppen nicht mit der gleichen Festigkeit gebunden sind; in Bezug auf den letzteren Fall sind entsprechende Umlagerungen von Bindungen auch bei aliphatischen Verbindungen beobachtet worden. — Die Untersuchungen des Verfassers hatten ferner zwei empirische Gesetze ergeben: 1. Amidonaphtaline und Amidochinoline, bei denen die Amidogruppe die Stellung 2 oder 3 einnimmt und die Stellung 1 bezw. 4 durch einen nicht leicht abspaltbaren Substituenten besetzt ist, sind im Gegensatz zu allen übrigen im Benzolringe amidirten Naphtalin- und Chinolinderivaten nicht befähigt, nach der Skraup'schen oder Döbner-Miller'schen Reaction einen Pyridinring anzulagern, so dafs Chinolinderivate von anthracenartiger Structur vermittelst der genannten Reaction nicht gewonnen werden können. 2. $\beta_1\beta_2$-Naphtochinon und dessen Derivate werden durch die sonst glatt und leicht zur Bildung von Chinonen oder deren Derivaten führenden Reactionen nicht gebildet. Diese Gesetze finden in der Annahme abwechselnder, einfacher und doppelter Bindungen in den betreffenden Ringsystemen ihre einfache Erklärung, während sie mit der Annahme centraler Bindungen nicht zu vereinbaren sind. Wenn man für das Benzol die Kekulé'sche Oscillationstheorie annimmt, so ergeben sich für die mehrgliedrigen Ringsysteme a priori zwei Möglichkeiten: die Oscillation kann auch in diesen Systemen erhalten bleiben, oder die Bindungen der Kohlenstoffatome können festgelegt sein. In ersterem Falle würde z. B. die Naphtalinformel sich nur durch die folgenden drei Bilder wiedergeben lassen:



In letzterem Falle könnte nur die Erlenmeyer-Gräbe'sche Formel in Frage kommen. Von diesen Formeln enthält nur die

[1]) J. pr. Chem. [2] 48, 576; JB. f. 1893, S. 1027.

mittlere (II.) zwei Benzolringe, wenn man darunter sechsgliedrige Ringe mit je drei einfachen und doppelten, mit einander abwechselnden Bindungen versteht. Die grofse Neigung zur Bildung solcher echten Benzolringe könnte die Ursache sein, weshalb die doppelte Bindung zwischen den beiden γ-Kohlenstoffatomen und damit sämmtliche Bindungen in den mehrgliedrigen Ringsystemen festgelegt sind. — Das Ergebnifs seiner früheren Untersuchungen fafst der Verfasser in den beiden folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Existenz von Parabindungen in Benzol ist bisher nicht nur in keinem Falle nachgewiesen worden, sondern im Gegentheil zeigt sich ein Widerstand gegen die Bildung von Parabindungen in Benzolderivaten. 2. Die Kekulé'sche Benzolhypothese in Verbindung mit der Annahme, dafs in den mehrfachen Ringsystemen die Oscillation aufgehoben ist, läfst sich allein mit den vom Verfasser aufgestellten Gesetzen vereinbaren und steht mit keiner bisher aufgefundenen Thatsache im Widerspruch. Die vom Verfasser vertheidigten Formeln erklären auch die von Bamberger aufgefundenen Gesetze über die Eigenschaften partiell hydrirter Ringsysteme. Bamberger erklärt das eigenartige Verhalten des Pyrrols und Indols durch die Annahme fünfwerthigen Stickstoffs im Pyrrolringe (Formel IV.). Nach Verf. ist aber zur Erklärung der geringen Basicität des Pyrrols die Bamberger'sche Hypothese überflüssig. Wenn man diese Verbindung in der üblichen Weise formulirt (V.), so ist sie mit dem Diphenylamin (VI.) und dem Dihydroacridin (VII.) vergleichbar. Letztere Verbindungen sind äufserst schwache Basen.

IV. HC CH HC CH NH V. NH VI. NH VII. CH_2 NH

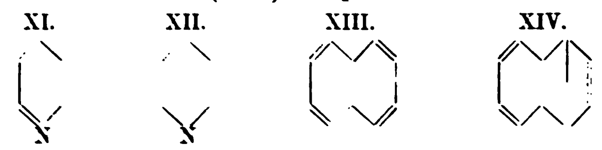
Die übliche Pyrrolformel bietet ferner an sich eine ausreichende Erklärung für den schwach basischen Charakter der Verbindung. Dem Atomcomplex –CH=CH– ist nämlich im Vergleich zu dem Radical $-CH_2-CH_2-$ ein acidificirender Charakter eigen. Mit der centrischen Formel für das Pyrrol fällt auch die Bamberger'sche Hypothese für die übrigen fünfgliedrigen Ringsysteme, wie Thiophen, Furan u. s. w. — Das von M. Schöpff[1]) durch Condensation der $\beta_1\beta_2$-Anilidonaphtoësäure dargestellte Phenonaphta-

[1]) Ber. 26, 2589; JB. f. 1893, S. 1820.

cridon (VIII.) liefert bei der Behandlung mit Phosphorchlorid das m s-Chlorphenonaphtacridin (IX.), welches das erste bekannte Chinolinderivat darstellt, in welchem der Pyridinring an die $\beta_1 \beta_2$-Stellung des Naphtalins angelagert ist. Dieser Körper enthält nach Verfasser nur eine doppelte Bindung, wodurch sich ihr von den anderen bekannten Pyridinderivaten abweichendes Verhalten erklärt. Der Körper wird schon beim Kochen mit Alkohol in das zugehörige Acridon zurückverwandelt, während z. B. die γ-Chlorpyridine erst beim Erhitzen mit Alkalien auf sehr hohe Temperaturen ihr Halogen austauschen. Auch das Verhalten des Phenonaphtacridons bei der Destillation über Zinkstaub weicht von demjenigen des Acridons völlig ab; letzteres liefert glatt Acridin, aus Phenonaphtacridon entsteht das Dihydrophenonaphtacridin (X.).

VIII. CO NH — IX. CCl N — X. CH_2 NH

Für den Pyridinring kommen, nachdem die centrischen Formeln ausgeschlossen sind, noch die beiden Formeln XI und XII in Betracht, welchen für das Chinolin die Formeln von Körner (XIII.) und von Riedel (XIV.) entsprechen:



Nach der Formel von Körner sollten die γ-Oxychinoline zur Azofarbstoffbildung befähigt sein, während die Riedel'sche Formel erwarten liefse, dafs sich die α-Oxychinoline mit Diazoverbindungen combiniren liefsen. Nun läfst sich nach Conrad und Limpach das γ-Oxychinaldin mit Diazobenzolsulfosäure zum Azofarbstoff verkuppeln; dagegen sind das α-Oxylepidin und dessen Muttersubstanz, das Carbostyril, zu solchen Combinationen nicht befähigt. Ferner spricht für die Körner'sche Chinolinformel die Thatsache, dafs nicht das α-Amidolepidin, wohl aber das γ-Amidochinaldin mittelst der Skraup'schen und Doebner-Miller'schen Reaction zur Pyridinringanlagerung befähigt ist. Bei den Amidopyridinen, sowohl bei α- wie bei γ-Verbindungen, versagt die Skraup'sche und Doebner-Miller'sche Reaction völlig. —

Experimenteller Theil. *α-Amidolepidin*, $C_{10}H_{10}N_2$, siedet unzersetzt bei 320°. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2 . HCl$, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und krystallisirt daraus in gelbstichigen Kryställchen. Das Bichromat, $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_2Cr_2O_7$, bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen. *γ-Amidochinaldin*, $C_{10}H_{10}N_2$, ist in Alkohol, Aceton und Aether leicht, in Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Ligroin und Wasser kaum löslich. Schmelzp. 162 bis 163°, Siedep. 333°. Das Chlorid, $C_{10}H_{10}N_2 . HCl$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; das Sulfat bildet weifse Kryställchen; das Platindoppelsalz, orangefarbener, krystallinischer Niederschlag, schmilzt bei 223° unter Zersetzung; das Bichromat krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln; das Pikrat (Schmelzp. 197 bis 199°) bildet gelbe Kryställchen. — Die aus den im Pyridinringe amidirten Chinolinen durch Anlagerung eines zweiten Pyridinringes entstehenden Derivate nennt Verfasser *Chinochinoline* und schlägt für die Bezeichnung der Substituenten das Schema XV vor. *α-Methyl-γ-chinochinolin*, $C_{13}H_{10}N_2$ (Formel XVI), bildet sich, wenn man γ-Amidochinaldin oder dessen Salze mit Nitrobenzol oder o-Nitrophenol, Schwefelsäure und Glycerin vier bis fünf Stunden mäfsig kochen läfst. Es bildet gelbliche Kryställchen aus Benzol vom Schmelzp. 206°, siedet über 360° unzersetzt und ist in Alkohol leicht, in Aceton mäfsig, in Aether und Benzol schwer, in Ligroin und Wasser kaum löslich. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{10}N_2 . HCl$, ist in Wasser, concentrirter Salzsäure und in heifsem Alkohol leicht löslich. Das Platindoppelsalz bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen; das Pikrat, gelbe Kryställchen, schmilzt bei 243°; das Bichromat, $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2Cr_2O_7$, stellt einen gelben, krystallinischen Niederschlag dar.

XV. XVI. XVII.

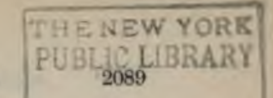
αα'-Dimethyl-γ-chinochinolin, $C_{14}H_{12}N_2$ (Formel XVII), bildet sich, wenn man γ-Amidochinaldin mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Es krystallisirt aus heifsem Ligroin in gelblichen, mikroskopischen Blättchen, aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Schmelzp. 104°, Siedepunkt über 360°. Sehr leicht löslich in fast

allen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin. Das Chlorhydrat ist in Alkohol schwer löslich; das Platindoppelsalz krystallisirt in langen, orangerothen Nadeln, das Bichromat in orangefarbenen Nädelchen, das Pikrat in gelben Nädelchen. ***Min.***

E. Besthorn, E. Banzhaf u. G. Jaeglé. Ueber das γ-o-Oxyphenylchinolin und das γ-m-Oxyphenylchinolin [1]. — In dieser Arbeit beschreiben die Verfasser die Verbindungen, welche bei der Darstellung des γ-o-Oxyphenylchinolins als Zwischenproducte erhalten wurden. *o-Aethoxyacetophenon*, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_3$, wurde nach den Angaben von Tahara [2]) aus den Salicylsäurediäthylester bereitet. Tafelförmige Krystalle aus Ligroin, Schmelzpunkt 43°. Siedep. 243 bis 244°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit Essigäther und Natriumalkoholat das Natronsalz des *o-Aethoxybenzoylacetons*, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. Das freie Keton bildet farblose, prismatische Krystalle aus Ligroin, Schmelzp. 58°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Das *Anilid des o-Aethoxybenzoylacetons*, $C_{18}H_{19}O_2N$, wird aus dem Natronsalze des Ketons durch Erwärmen mit Anilin und Eisessig auf dem Wasserbade erhalten. Bernsteingelbe, prismatische Krystalle aus Sprit. Schmelzp. 110 bis 111°. — *γ-o-Aethoxyphenylchinaldinsulfosäure*, $C_{18}H_{17}O_4NS$, entsteht beim Erwärmen des Anilids mit Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade und bildet weifse Nädelchen; schwer löslich in Wasser. — *γ-o-Oxyphenylchinaldin*, $C_{16}H_{13}ON$, bildet sich beim Kochen der Sulfosäure des γ-o-Aethoxyphenylchinaldins mit starker Bromwasserstoffsäure. Feine, weifse Nädelchen aus Alkohol. Schmelzp. 187 bis 188°. — ***Benzylidenverbindung der Sulfosäure des γ-o-Aethoxyphenylchinaldins***, $(C_2H_5O)(SO_3H)C_6H_3.C_{10}H_6N.CHC_6H_5$, entsteht aus dem Natronsalz der Sulfosäure beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 200°. Das Natronsalz bildet weifse Blättchen, die freie Säure gelbrothe Flocken. — *γ-o-Oxyphenylchinaldinsäure*, $(HO).C_6H_4.C_9H_5N.COOH_\alpha$, wird wie die entsprechende p-Verbindung erhalten. Mikroskopische, gelbrothe Nädelchen vom Schmelzp. 243 bis 245° unter Zersetzung. — *γ-o-Oxyphenylchinolin*, $(HO).C_6H_4.C_9H_6N$, entsteht unter CO_2-Entwickelung durch Eintauchen der γ-o-Oxyphenylchinaldinsäure in ein auf 250° erhitztes Metallbad. Farblose Kryställchen aus Alkohol. Schmelzp. 208°. Identisch mit dem von Königs aus dem Apocinchen erhaltenen Chinolinphenol. Liefert mit Jodäthyl und Kali in alkoholischer Lösung

---

[1]) Ber. 27, 3035—3043. — [2]) Ber. 25, 1306; JB. f. 1892, S. 1519 ff.



das *γ-o-Aethoxyphenylchinolin*, $C_{17}H_{15}ON$, vom Schmelzp. 80 bis 81°, identisch mit dem Chinolinphenethol von Königs. Das von Besthorn auf analoge Weise dargestellte *γ-m-Oxyphenylchinolin* zeigt alle Eigenschaften des Py-3-β-Phenolchinolin von Königs und Nef. Die Verbindungen, welche zu diesem Phenol führten, waren: *m-Oxyacetophenon* vom Schmelzp. 96°, *m-Oxyacetophenon-methyläther*, wasserklare Flüssigkeit vom Siedep. 239 bis 241°, *m-Methoxybenzoylaceton* (ölige Masse), *Anilid des m-Methoxybenzoyl-aceton*, gelbe, prismatische Nadeln aus Alkohol, vom Schmelzp. 84 bis 85°, *Sulfosäure des γ-m-Methoxyphenylchinaldins*, *Benzyliden-verbindung dieser Sulfosäure*, *γ-m-Oxyphenylchinolin-α-carbonsäure* (hellgelb, fast unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln) vom Schmelzp. 235°. Aus dieser Carbonsäure erhält man durch Erhitzen über den Schmelzpunkt das γ-m-Oxyphenylchinolin. *Min.*

E. Besthorn und G. Jaeglé. Ueber das γ-p-Oxyphenyl-chinolin[1]. — Bei dem weiteren Abbau des Apocinchens hat Königs zuletzt einen Körper erhalten, den er für ein γ-Phenol-chinolin ansprach. Um diese Ansicht zu stützen, war es nöthig, die schon bekannten γ-Phenolchinoline zum Vergleich heranzuziehen. Alle drei wurden schon von Königs und Nef[2] dargestellt, aber in nicht genügender Menge, so dafs Verfasser die synthetische Darstellung der drei isomeren γ-Phenolchinoline unternahmen. Nach der Methode von Claisen und Beyer[3] haben Verfasser die drei isomeren Methoxyacetophenone in die entsprechenden Benzoylacetone übergeführt und aus den letzteren die Anilide dargestellt, aus welchen dann mit concentrirter Schwefelsäure die Sulfosäuren der γ-Methoxyphenylchinaldine (I.) erhalten wurden. Durch Kochen der Sulfosäuren mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entstehen die γ-Phenolchinaldine (II.). Aus den γ-Methoxyphenylchinaldinsulfosäuren erhält man nach dem Verfahren von Königs u. Busch die Benzylidenverbindungen, welche nach dem Lösen in Soda mittelst Permanganat zu den Sulfosäuren der γ-Methoxyphenylchinolin-α-carbonsäuren (III.) oxydirt werden:

I. Chinolinring mit $C_6H_3{<}^{SO_3H}_{OCH_3}$ (γ), CH_3 (α), N

II. Chinolinring mit C_6H_4OH (γ), CH_3 (α), N

III. Chinolinring mit $C_6H_3{<}^{SO_3H}_{OCH_3}$ (γ), $COOH$ (α), N

---

[1] Ber. 27, 907—914. — [2] Ber. 20, 622; JB. f. 1887, S. 1038 ff. — [3] Ber. 20, 2178; JB. f. 1887, S. 1399.

Letztere Sulfosäuren liefern beim Kochen mit concentrirter HBr-Säure die γ-Oxyphenylchinolin-α-carbonsäuren (IV.), die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure die γ-Phenolchinoline (V., VI. und VII.) geben:

IV. C_6H_4OH, COOH, N   V. OH, N   VI. OH, N   VII. OH, N

Das γ-p-Oxyphenylchinolin (V.) erwies sich identisch mit den von Königs u. Nef beschriebenen Py-3-α-Phenolchinolin. Das γ-meta-Oxyphenylchinolin (VI.) aus dem meta-Methoxyacetophenon ist mit dem Py-3-β-Phenolchinolin von Königs u. Nef identisch. Beide Phenolchinoline sind mit dem Abbauproducte aus dem Apocinchen nicht identisch. Es mufste daher letzteres Abbauproduct das γ-o-Oxyphenylchinolin (VII.) sein und aus dem o-Aethoxyacetophenon erhalten werden, was auch von einem der Verfasser und Banzhaf festgestellt wurde. — *p-Methoxybenzoylaceton*, $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$, wird aus p-Methoxyacetophenon durch Einwirkung von Essigäther und Natriumalkoholat erhalten. Weifse Krystalle vom Schmelzp. 54,5°. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das *Anilid*, $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C(NC_6H_5).CH_3$, aus dem Natriumsalze des Ketons, Anilin und Eisessig auf dem Wasserbade, bildet hellgelbe Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 111 bis 112°. Liefert mit concentrirter Schwefelsäure *γ-p-Methoxyphenyl-chinaldinsulfosäure*, welche in feinen, weifsen Nädelchen krystallisirt und ein krystallisirtes Baryumsalz, $C_{34}H_{28}O_4S_2N_2Ba + 10H_2O$, liefert. Durch Kochen der Sulfosäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht das *γ-p-Oxyphenylchinaldin*, $C_{16}H_{13}ON$, Kryställchen aus absolutem Alkohol, vom Schmelzp. 255°. Durch Erhitzen des Baryumsalzes mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 160° entsteht die *Benzylidenverbindung der γ-p-Methoxyphenyl-chinaldinsulfosäure*, gelbe, flockige Massen, welche in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Benzylidenverbindung liefert bei der Oxydation mit Permanganat die Sulfosäure der γ-Methoxyphenylchinolin-α-carbonsäure, welche ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht isolirt werden konnte. Beim Erhitzen dieser Sulfosäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure

bildet sich die *γ-p-Oxyphenyl-chinolin-α-carbonsäure*, $C_{16}H_{11}O_3N$, welche aus heiſsem Wasser in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 234 bis 235° krystallisirt. Unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol und in Wasser beim Erhitzen. Liefert beim Erhitzen auf 250° unter CO_2-Entwickelung das *γ-p-Oxyphenylchinolin*, $C_{15}H_{11}ON$, vom Schmelzp. 243°, identisch mit dem von Königs und Nef beschriebenen Py_3-α-Phenolchinolin. *Min.*

St. Niementowski. Synthesen der Chinolinderivate [1]). — Durch Erhitzen von Anthranilsäure und Acetophenon auf 120 bis 130° entsteht das bereits bekannte *Py-α-Phenyl-γ-Oxychinolin*, $C_{15}H_{11}ON$, vom Schmelzp. 250°, welches durch Zinkstaubdestillation das bei 84° schmelzende Py-α-Phenylchinolin liefert. — *Py-α-Phenyl-γ-oxy-Bz-m-toluchinolin*:

HC.CH.C.C(OH):CH

CH_3.C.CH.C——N——C.C_6H_5,

entsteht durch Erhitzen von gleichen Theilen m-Homoanthranilsäure, Acetophenon und geschmolzenem essigsauren Natron auf 150 bis 170°. Krystallisirt aus Weingeist in langgestreckten Blättchen vom Schmelzp. 270°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether. Das Chlorhydrat krystallisirt in gelben Nadeln. Das Natriumsalz bildet feine, gelbe, krystallwasserhaltige Nadeln. Die Base geht bei der Zinkstaubdestillation in α-Phenyl-m-toluchinolin über. — Die Condensation der Anthranilsäure mit Acetessigester liefert zwei Körper, von denen der höher schmelzende nach dem Schema entsteht: $2NH_2.C_6H_4.COOH + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 = 2C_2H_6O + 3H_2O + C_{22}H_{16}O_5N_2$. Die Verbindung krystallisirt in weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 335° und ist in den meisten organischen Solventien unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig resp. Amylalkohol, löslich in Alkalien. Liefert ein *Natriumsalz* von der Formel $C_{22}H_{14}O_5N_2Na_2 + 9H_2O$ und bei der Zinkstaubdestillation ein Gemisch von Chinolin mit einem Methylchinolin. Aus der öligen Mutterlauge des Körpers $C_{22}H_{16}O_5N_2$ krystallisirt langsam die *Py-γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):C.CO_2H \\ N=\!=\!=C.CH_3\end{matrix}\right.,$$

welche sich in das bei 231° schmelzende γ-Oxychinaldin überführen läſst und identisch mit der von Conrad und Limpach dargestellten γ-Oxychinaldincarbonsäure ist. — Aus m-Homo-

[1]) Ber. 27, 1394—1403; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1778.

anthranilsäure und Acetessigester erhält man analog einen *Körper*, $C_{24}H_{20}O_5N_2$, welcher in den meisten organischen Solventien unlöslich ist, aus siedendem Amylalkohol oder Eisessig in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 350° noch nicht schmilzt. Als Nebenproduct entsteht *Py-γ-Oxy-α-methyl-Bz-m-toluchinolin-Py-β-carbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_3N$, welche aus siedendem Amylalkohol, Benzol oder Toluol in weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 249° krystallisirt. — Aus Anthranilsäure und Aethylacetessigester bei ca. 135 bis 175° erhält man nur das in gelben Nadeln krystallisirende Condensationsproduct, $C_{26}H_{24}O_5N_2$, vom Schmelzp. 286°. Unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Aus m-Homoanthranilsäure und Aethylacetessigester entsteht der Körper $C_{28}H_{28}O_5N_2$. Breite Nadeln, schmilzt noch nicht bei 345°. Sehr schwer löslich in organischen Solventien. Löslich in Alkalien. *Min.*

W. Roser. Zur Constitution der Chinolinammoniumbasen. II [1]. — Nach Claus entstehen aus den Cinchoninsäurealkylhalogenen unter der Einwirkung von Alkali *Alkylencinchoninsäuren* und aus diesen durch Oxydation an der Luft *Alkylencinchoxinsäuren*:

$$C_9H_6(COOH)N{=}CH_2 \qquad C_9H_6(COOH)N\langle{}^{CH_2.O.CH_2}\rangle NC_9H_6(COOH)$$

Methylencinchoninsäure — Methylencinchoxinsäure.

Nach den Beobachtungen des Verfassers entstehen bei der Einwirkung von Alkali auf Cinchoninsäuremethylchlorid zwei Verbindungen: d. h. die *Methyldihydrocinchoninsäure* und die *Methylchinoloncarbonsäure*:

$$C_6H_4\begin{cases}C(COOH){=}CH \\ N(CH_3){-}CH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}C(COOH){=}CH \\ N(CH_3){-}CO\end{cases}$$

Methyldihydrocinchoninsäure — Methylchinoloncarbonsäure.

Die *Methyldihydrocinchoninsäure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln ohne scharfen Schmelzpunkt; ist in Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure und in überschüssigem Carbonat löslich. Die *Methylchinoloncarbonsäure* ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 246° und liefert die Salze $C_{11}H_8O_3NAg$ und $(C_{11}H_8O_3N)_2Ba$. Durch Erhitzen des Silbersalzes entsteht Methylchinolon. Verfasser hält die Methylchinoloncarbonsäure für identisch mit der sogenannten Methylencinchoxinsäure von Claus. — Durch Einwirkung von Alkali auf Chininsäuremethylchlorid erhält man *p-Methoxymethylchinoloncarbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_4N$, welche aus Alkohol oder Eisessig

---

[1] Ann. Chem. 282, 363—373.

in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt über 290° krystallisirt. Das Baryumsalz, $(C_{12}H_{10}O_4N)_2Ba$, bildet gelbe Nädelchen. Wegen des Reactionsverlaufes bei der Einwirkung von Alkalien auf Chinolinammoniumsalze und ähnliche Verbindungen vergleiche das Original.

Min.

W. Roser. Zur Constitution der Chinolinammoniumbasen. III[1]. — Diese mit R. Oppenheim ausgeführte Untersuchung hatte den Zweck, für die Ansicht des Verfassers, dafs die Umwandlungsproducte der Chinolinammoniumbasen unter Umständen keinen Pyridinring mehr enthalten, einen Beweis zu finden. α-Chlorchinolin (I.) sollte in ein α-Chlorchinolinmethyljodid (II.), dieses mittelst Amine in Verbindungen der Formel III und diese mittelst Alkalien in Verbindungen der Formel IV umgewandelt werden:

I.	II.	III.	IV.
C_6H_4 ⟨ CCl, N	C_6H_4 ⟨ CCl, N, CH_3J	C_6H_4 ⟨ C . NR_2, N, CH_3J	C_6H_4 ⟨ CO . NR_2, NH, CH_3

Verfasser erhielt jedoch wirkliche Ammoniumbasen, die sich durch ihre schwächere Basicität, durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser, ihre Löslichkeit in Aether von den einfacheren aliphatischen Ammoniumbasen, durch ihre Beständigkeit von den bisher bekannt gewordenen Chinolinammoniumbasen unterscheiden. Das *α-Chlorchinolin* (Schmelzp. 37 bis 38°, Siedep. 275°) wurde aus Carbostyril durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid auf 130 bis 140° erhalten. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf α-Chlorchinolin tauscht dieses das Chlor gegen das Jod aus; es entsteht *α-Jodchinolinmethyljodid* (Dijodid), $C_9H_6JN(CH_3J)$, welches aus Wasser in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 211 bis 212° krystallisirt. Durch Erwärmen des Dijodids mit Natronlauge entsteht *Methylchinolon* vom Schmelzp. 71,5°. Beim Erhitzen des Dijodids mit Alkohol auf 100° im Rohre entsteht die Verbindung $C_{10}H_9NJ_2 . C_{10}H_9(OC_2H_5)NJ$, welche braune, metallisch glänzende Nadeln vom Schmelzp. 80 bis 82° bildet. *α-Jodchinolinäthyljodid*, $C_9H_6JN(C_2H_5J)$, aus Chlorchinolin und Jodäthyl, krystallisirt aus Alkohol in braunen Nädelchen vom Schmelzp. 220°. *α-Phenylamidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6(NHC_6H_5)NCH_3J$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 118 bis 119°, wird aus dem Dijodid und Anilin erhalten. Durch Umsetzung mit Chlorsilber entsteht das entsprechende Chlorid,

[1] Ann. Chem. 282, 373—385.

welches bei 99° schmilzt und mit 2 Mol. Wasser krystallisirt. *α-Phenylhydrazidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6(N_2HC_6H_5)N(CH_3J)$, aus dem Dijodid und Phenylhydrazin, bildet prismatische Krystalle vom Schmelzp. 230°; das entsprechende Chlorid krystallisirt aus Wasser in gelben, warzenförmigen Aggregaten. *α-Amidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6(NH_2)N(CH_3J)$, aus dem Dijodid und alkoholischem Ammoniak, bildet gelbliche Prismen vom Schmelzp. 247°. Das entsprechende *Amidomethylchlorid*, $C_9H_6(NH_2)N(CH_3Cl) + H_2O$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 268° und liefert ein Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}N_2)_2 . PtCl_6$, gelbe Nädelchen, vom Schmelzp. 268° und ein Quecksilberdoppelsalz vom Schmelzp. 163 bis 165°. — *α-Amidochinolinäthyljodid*, $C_9H_6(NH_2)N(C_2H_5J)$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Jodchinolinäthyljodid; krystallisirt in kleinen Würfeln vom Schmelzp. 232°. — *α-Acetylamidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6(NHCOCH_3)N(CH_3J)$, bildet Nädelchen vom Schmelzp. 213°. Aus Amidochinolinmethylhydroxyd und Benzoylchlorid erhält man ein *Benzenylamidoxim* von der Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH{-}C{-}N \\ N(CH_3){-}{-}{-}{-}O \end{matrix}\right\rangle C . C_6H_5,$$

welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135° krystallisirt. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{14}N_2O . HCl$, scheidet sich aus wässeriger Lösung in glänzenden Rhomboëdern vom Schmelzp. 198° ab; das Sulfat bildet glänzende Rhomboëder vom Schmelzp. 230°; das Chloroplatinat ist ein gelbes, krystallinisches Pulver. — *α-Methylamidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6(NHCH_3)N(CH_3J) + H_2O$, Nadeln aus Wasser oder Alkohol, entsteht aus Amidochinolinmethylhydroxyd und Jodmethyl und schmilzt bei 160°; das aus dem Jodid mittelst Chlorsilber entstehende Chlorid liefert ein Chloroplatinat, $(C_{11}H_{13}N_2)_2PtCl_6 . 2H_2O$, das gelbe, feine Nädelchen bildet. — *Dimethylamidochinolinmethyljodid*, $C_9H_6N(CH_3)_2N(CH_3J) . H_2O$, wird erhalten, wenn die aus Monomethylamidojodid durch Natronlauge abgeschiedene Base in Aether aufgenommen und mit Methyljodid behandelt wird; Nadeln vom Schmelzpunkt 197°. Es entsteht auch durch Einwirkung von Dimethylamin aus α-Jodchinolinmethyljodid und liefert beim Kochen mit Natronlauge Dimethylamin und Methylchinolon. — *Dimethylamidochinolinmethylchlorid*, $C_{12}H_{15}N_2Cl$, aus dem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, scheidet sich aus Alkohol in wetzsteinförmigen Krystallen ab. *Min.*

Franz Stohr. Die Halogenalkylate der Chininsäure[1]). —

---

[1]) Pharm. Post 27, 13; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1808.

Die Chininsäure (p-Methoxychinolin-γ-carbonsäure), $CH_3.O.C_9H_5.N.CO_2H$, erhielt Verfasser nach Skraup durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure. Dieselbe bildet gelblichweifse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 280°. Das *Jodmethylat der Chininsäure* entsteht nur beim Erhitzen der Säure mit Jodmethyl auf 130° als hellrothbraune Masse, die beim Zerreiben ein schönes, gelbes Pulver giebt. Es schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Das Chlormethylat konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, sondern nur durch Behandlung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber. Es krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 215°. In gleicher Weise durch Umsetzung mit Silbernitrat, bezw. Sulfat erhält man aus dem Jodmethylat das *Chininsäuremethylsulfat* und *-nitrat*. Das *Chininsäureäthylbromid* und *-propylbromid* erhält man beim Erhitzen der Säure mit den entsprechenden Bromiden auf 140°, ebenso das *Chininsäurebrombenzylat*. Verfasser beschreibt ferner noch Darstellung und Eigenschaften einiger *Alkylbetaïne* der Chininsäure. *Min.*

A. Claus und J. Steinitz. Alkylderivate der Chinaldin-β-carbonsäure[1]). — Wie Claus und Büttner[2]) gezeigt haben, vermögen die Cinchoninsäure-betaïne beim Erhitzen auf 100° im Rohre 1 Mol. Jodmethyl additionell unter Bildung von *Ester-Alkylaten* aufzunehmen. Werden diese Verbindungen mit Silberoxyd oder Kalihydrat behandelt, so regeneriren sie das ursprüngliche Betaïn nach der Gleichung:

$$\overset{\alpha}{(C_6H_5)}.\underset{\underset{CH_3-N-J}{\|}}{C_9H_5}.\overset{\gamma}{C}O_2.CH_3 + AgOH = CH_3OH + AgJ + \overset{\alpha}{(C_6H_5)}.\underset{\underset{CH_3-N\text{———}}{\|}}{C_9H_5}.\overset{\gamma}{C}O_2$$

Bei dieser γ-Carbonsäure des Chinolins wird durch die Base wohl zuerst die wenig stabile Esterbindung zum Metallsalz verseift und dann die Abspaltung des Jodmetalls unter Betaïnbindung bewirkt. Dieser Auffassung entsprechend war festzustellen, dafs aus dem Methylbetaïn und aus dem Methylester derselben Cinchoninsäure bei der Addition von Jodmethyl das nämliche Product erhalten wird, und dafs zum Aethylester Jodmethyl, zum Methylbetaïn dagegen Jodäthyl (und umgekehrt) addirt werden mufs, um zu demselben Alkylesterjodalkylat zu gelangen. Die Identität der betreffenden Additionsproducte haben Claus u. Münkner für die α-Phenylcinchoninsäure constatirt. Den Verfassern ist es gelungen, die entsprechenden Beziehungen für die analogen Derivate der Chin-

[1]) Ann. Chem. 282, 107—130. — [2]) Daselbst 276, 286; JB. f. 1893, S. 1808 f.

aldin-β-carbonsäure experimentell zum Ausdruck zu bringen und die Abweichung in dem Verhalten dieses β-Carbonsäureester-Alkylates gegen anorganische Basen einer einfachen Interpretation zugänglich zu machen. — *Chinaldin-β-Carbonsäureäthylester-Jodmethylat*, $(CH_3)(CO_2C_2H_5)C_9H_5N.CH_3J$. Diese zuerst von Hantzsch dargestellte Verbindung entsteht durch Erhitzen des Esters mit Jodmethyl im Rohre auf 100°; goldgelbe Säulen und Nadeln aus Alkohol oder Wasser vom Schmelzp. 208° unter Zersetzung. Das *Chlormethylat* bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 158°. Bei der Zersetzung dieser Alkylate mit Silberoxyd oder Alkalien entsteht dasselbe Product in Form eines in Wasser unlöslichen gelben Niederschlages des *Methylenchinoliniums*, welches in Aether löslich ist, aber sich leicht in ein in Aether unlösliches *Polymerisationsproduct*, $(C_{13}H_{13}O_2N:CH_2)_n$, gelbes Pulver vom Schmelzp. 235°, verwandelt. — *Chinaldin-β-carbonsäureäthylester-Jodäthylat*, $(\overset{\alpha}{C}H_3)(\overset{\beta}{C}O_2.C_2H_5)C_9H_5N.JCH_2.CH_3$, entsteht aus dem Ester durch Erhitzen mit Jodäthyl zuerst auf 150°, später auf 180°. Orangegelbe Nädelchen aus Alkohol, Blättchen aus Wasser. Schmelzp. 236° unter Zersetzung. Das *Chloräthylat* scheidet sich aus Alkohol-Aether in langen Nadeln und Säulen von violetter Farbe und vom Schmelzp. 146° aus. Das Platindoppelsalz des Chloräthylates krystallisirt in rothen, derben Prismen vom Schmelzp. 238° unter Zersetzung. — *Aethyliden-Chinaldinium-β-carbonsäureäthylester*, $C_9H_5N(CHCH_3)(CH_3)(CO_2C_2H_5)$, bildet sich durch Behandeln der wässerigen Lösung des Jodäthylates mit Silberoxyd oder mit Alkalien (auch Ammoniak); er ist ein gelbrother, in Aether leicht löslicher Niederschlag; aus der ätherischen Lösung scheidet sich keine der obigen unlöslichen Methylenbase entsprechende Verbindung aus. — *Chinaldin-β-carbonsäure-Methylester*, $(\overset{\alpha}{C}H_3)C_9H_5N(\overset{\beta}{C}O_2.CH_3)$, wurde nach drei Methoden erhalten: 1. Durch Synthese aus Acetessigsäure-Methylester und o-Amidobenzaldehyd; 2. aus dem Silbersalze der β-Carbonsäure durch Umsetzung mit Jodmethyl; 3. aus der freien β-Carbonsäure durch Einwirkung von Jodmethyl. Farblose, glänzende Krystallnadeln vom Schmelzp. 72°. Das Silbersalz ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag. — *Chinaldin-β-carbonsäuremethylester-Jodmethylat*, $C_{12}H_{11}O_2N.CH_3J$, aus dem Methylester und Jodmethyl bei 100 bis 120°, krystallisirt aus Wasser in gelben Säulen und Nadeln vom Schmelzp. 200° unter Zersetzung. — Das *Methylesterchlormethylat*, $C_{13}H_{14}O_2NCl$, wurde aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber und auch indirect aus der bei der

Einwirkung von Silberoxyd auf das Esterjodmethylat entstehenden Methylenammoniumbase durch Neutralisiren mit Salzsäure erhalten; farblose, glasglänzende Säulen aus Aether-Alkohol vom Schmelzp. 157° unter Zersetzung. — *Methylen-Chinaldinium-β-carbonsäuremethylester*, $\overset{\alpha}{(CH_3)}\overset{\beta}{(COO.CH_3)}C_9H_5N:CH_2$, bildet sich aus obigen Methylestermethylaten beim Behandeln mit Silberoxyd oder mit Alkalien und stellt ein zartes, gelbes Pulver vom Schmelzp. 182° unter Zersetzung dar, ist in Aether löslich, scheidet sich aber aus der ätherischen Lösung rasch in der in Aether unlöslichen Form aus. — *Chinaldin-β-carbonsäuremethylester-Jodäthylat*, $\overset{\alpha}{(CH_3)}\overset{\beta}{(COO.CH_3)}C_9H_5N.JCH_2.CH_3$, aus dem Methylester und Jodäthyl bei 160°, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in citronengelben Blättchen vom Schmelzp. 210°. — Das *Methylesterchloräthylat*, $C_{12}H_{11}O_2N.C_2H_5Cl$, krystallisirt aus Alkohol-Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 150° unter Zersetzung; sein Platinsalz krystallisirt aus heifser Salzsäure in orangegelben Prismen. Mittelst Bromäthyl, welches sich viel schwerer addirt, wurden das *Methylesterbromäthylat* vom Schmelzp. 154° und das *Aethylesterbromäthylat* vom Schmelzp. 217° erhalten; beide Verbindungen sind in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren in Prismen. Aus dem Silbersalze der Chinaldin-β-carbonsäure und Propylbromid resp. Benzylchlorid wurden zwei Ester mit höheren Alkylen und aus diesen die Jodmethylate dargestellt. — *Chinaldin-β-carbonsäurepropylester*, $(CH_3)C_9H_5N(COO.C_3H_7)$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen prismatischen Säulen und Nadeln vom Schmelzp. 51°. — *Propylesterjodmethylat*, $(CH_3)(CO_2.C_3H_7)C_9H_5N.JCH_3$, aus den Componenten im Rohre bei 100°, krystallisirt in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 186° unter Zersetzung. — *Chinaldin-β-carbonsäurebenzylester*, $(CH_3)C_9H_5N(COO.CH_2.C_6H_5)$, krystallisirt in farblosen Säulen vom Schmelzpunkt 82°. — *Benzylesterjodmethylat*, $(CH_3)(CO_2.C_7H_7)C_9H_5N.J.CH_3$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 172° unter Zersetzung. — *Chinaldin-β-carbonsäurechlormethylat*, $C_{11}H_9O_2N.CH_3Cl$, wird aus dem Aethylesterchlormethylat oder aus dem Methylesterchlormethylat durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150° erhalten und bildet kurze Krystallsäulchen vom Schmelzp. 230° unter Zersetzung. — *Chinaldin-β-carbonsäuremethylbetaïn*, $C_{12}H_{11}O_2N + 2H_2O$, aus dem Chlormethylat und feuchtem Silberoxyd, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und krystallisirt aus Wasser in grofsen

triklinen, dicken Platten und Säulen vom Schmelzp. 144° unter Zersetzung. Das Methylbetaïn vereinigt sich mit Jodmethyl und Jodäthyl bei 100°, löst sich in Alkalien unter Rothfärbung und wird aus der Lösung mittelst Säuren regenerirt; eine in Aether lösliche Säure, wie eine Oxinsäure, wird nicht gebildet. *Min.*

Ad. Claus und G. Brandt. Ueber Alkylderivate substituirter Cinchoninsäuren (III. Abhandlung). p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure, p-Oxycinchoninsäure und p-Oxy-α-phenylcinchonin [1]. — *p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure-Jodmethylat*, $C_{17}H_{13}O_3N.CH_3J$, bildet sich beim Erhitzen von α-Phenylchininsäure mit einem kleinen Ueberschufs von Jodmethyl im Rohr auf 135 bis 136°. Röthlichgelbe Nädelchen aus Wasser oder Alkohol. Schmelzp. 216°. Das *Chlormethylat*, $C_{17}H_{13}O_3N.CH_3Cl$, wird aus dem Jodmethylat durch Zerreiben mit feuchtem Chlorsilber gewonnen; Nädelchen aus Alkohol; Schmelzp. 195°; sehr leicht löslich in Wasser. — *p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure-Methylbetaïn*, $C_{18}H_{15}O_3N + H_2O$, aus dem Jodmethylat und feuchtem Silberoxyd, wird aus Wasser in glasglänzenden, gelben, säulenförmigen Krystallen erhalten, schmilzt bei 218° und ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Chloroform wenig löslich, in Aether und in Benzol unlöslich. — *Salze der α-Phenylchininsäure:* das Natriumsalz, $CH_3O.C_9H_4(C_6H_5)N.CO_2Na + 6H_2O$, krystallisirt in gelben Nädelchen, das neutrale Kupfersalz enthält 2 Mol. Wasser und bildet einen krystallinischen, lichtgrünen Niederschlag. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N.HCl + 2HCl$, krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in citronengelben Nädelchen. — *p-Oxycinchoninsäure-Jodmethylat*, $C_{10}H_7O_3N.CH_3J$, aus p-Oxycinchoninsäure und Jodmethyl bei 140°, krystallisirt aus absolutem Alkohol in orangegelben, glasglänzenden Nadeln und Säulen vom Schmelzp. 302°. Das *Chlormethylat*, $C_{10}H_7O_3N.CH_3Cl$, entsteht aus dem Chlormethylat der Chininsäure durch Entesterung mittelst rauchender Salzsäure im Rohre bei 230°. Ueberhaupt läfst sich ziemlich allgemein die Entalkylirung von Phenol-Alkyläthern und von Carbonsäureestern durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 230° und höher ausführen, ohne dafs gleichzeitig in demselben Molekül enthaltene Chloralkylatgruppen dabei wesentlich angegriffen werden. Das Chlormethylat der p-Oxycinchoninsäure bildet grünlichgelbe, glasglänzende, platte Säulen vom Schmelzp. 296°. — *p-Oxycinchoninsäure-Methylbetaïn*, $C_{10}H_6O_3N.CH_3 + H_2O$, wird aus dem Chlormethylat mittelst feuchten

[1] Ann. Chem. 282, 85—107.

Silberoxydes erhalten und krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden, hellgrünlichgelben, dünnen Nädelchen oder in grofsen tafel- oder säulenförmigen Prismen vom Schmelzp. 304°. Das Betaïn löst sich in verdünnten Alkalien leicht mit ockergelber Farbe auf, unter Bildung der Verbindung $HO.C_9H_5(CO_2K)N(OH)(CH_3)$. Beim Neutralisiren resp. beim Ansäuern mit Salzsäure erhält man wieder das Betaïn resp. das Chlormethylat. Es ist für das Verhalten der Cinchoninsäure-Betaïne resp. für die Beständigkeit der von ihnen derivirenden quaternären Ammoniumhydroxyde das Vorhandensein der p-ständigen Hydroxylgruppen ungefähr von demselben Einflufs, wie die Gegenwart eines Phenylrestes in α-Stellung. — *p-Oxy-α-Phenylcinchoninsäure*, $C_{16}H_{11}O_3N$, wird aus p-Oxyanilin, Brenztraubensäure und Benzaldehyd nach der Döbner'schen Methode erhalten. Glasglänzende Blättchen und Prismen aus Alkohol. Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. Das neutrale Kupfersalz, $[HO.C_9H_4(C_6H_5)N.CO_2]_2Cu$, bildet einen gelbgrünlichen Niederschlag; das basische Kupfersalz, $HO.C_9H_4(C_6H_5)N.CO_2.CuOH$, ist grün; das Silbersalz bildet ein bräunlichgelbes, lichtempfindliches Pulver; das Chlorhydrat krystallisirt in hellgelben Nadeln. — *p-Oxy-α-Phenylcinchoninsäure-Chlormethylat*, $C_{16}H_{11}O_3N.CH_3Cl$, aus den Componenten bei 145° oder besser durch Entmethyliren des Chlormethylats der p-Methoxy-α-phenylcinchoninsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 230 bis 235°. Grüngelbe Blättchen vom Schmelzp. 248°. Es löst sich leicht in Wasser unter Dissociation in Salzsäure und Betaïn auf. — *p-Oxy-α-phenylcinchoninsäure-Methylbetaïn*, $C_{16}H_{13}O_3N.CH_3$, entsteht aus dem Chlormethylat und feuchtem Silberoxyd und bildet kleine, kaum gefärbte, körnige Kryställchen vom Schmelzp. 243°. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung verändert sich rasch. — Hinsichtlich der Löslichkeit der substituirten Cinchoninsäuren zeigte sich, dafs dieselbe in Alkohol durch Entestern der Methoxylgruppen ungefähr auf ein Fünftel herabgedrückt, während durch den Eintritt des Phenylrestes in die α-Stellung eine Erhöhung der Löslichkeit in Alkohol auf nicht ganz das Doppelte bewirkt wird. — Durch Erhitzen der Silbersalze mit Jodalkyl im Rohr auf 80 bis 100° wurden die folgenden Ester dargestellt:

Methylester	der	α-Phenyl-Cinchoninsäure	Schmelzp.	61°,
„	„	p-Methoxy-Cinchoninsäure	„	85°,
„	„	p-Methoxy-α-phenyl-Cinchoninsäure . .	„	111°,
„	„	p-Oxy-α-phenyl-Cinchoninsäure	„	148°.
Aethylester	„	p-Methoxy-α-phenyl-Cinchoninsäure . .	„	105°.

Diese Ester werden aus Aether meist in farblosen Nadeln und Säulen erhalten. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur im Rohre erleiden sie Zersetzung unter Rückbildung der freien Säure und Entstehung eines terpenartig riechenden Productes. *Min.*

O. Doebner. Ueber α-Alkylcinchoninsäuren und α-Alkylchinoline. (Dritte Abhandlung.) I. Ueber Carboxyl- und Hydroxylderivate der α-Phenylcinchoninsäure von Hans Fettback [1]. — Verfasser haben die Einwirkung von Benzaldehyd und Brenztraubensäure auf die drei Amidobenzoësäuren und auf o- und p-Amidophenol untersucht und gefunden, dafs von den Amidobenzoësäuren nur die o-Säure, die Anthranilsäure, die Cinchoninsäurereaction im Sinne der Gleichung

$$NH_2.C_6H_4.COOH + C_6H_5.CHO + CH_3.CO.COOH$$
$$= COOH.C_6H_3\langle\begin{matrix} N\!=\!=\!=\!C.C_6H_5 \\ \cdot \\ C(CO_2H):CH \end{matrix} + 2H_2O + H_2$$

eingeht, während die m- und p-Amidobenzoësäure kein Chinolinderivat liefert. Hingegen wurde sowohl aus o- wie aus p-Amidophenol die entsprechende Bz-Oxy-α-Phenylcinchoninsäure erhalten. — *Bz-1-Carboxyl-py-α-phenylcinchoninsäure (α-Phenylchinolin-bz-1-py-4-dicarbonsäure),*

$$COOH.C_6H_3\langle\begin{matrix} N\!=\!=\!=\!C.C_6H_5 \\ \cdot \\ C(COOH):CH, \end{matrix}$$

bildet sich durch Erhitzen von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Anthranilsäure in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflufskühler. Weifse, mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. über 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol und Wasser. Das Silbersalz bildet einen krystallinischen, weifsen Niederschlag, das Magnesiumsalz, $(C_{17}H_9O_4N)_2Mg + H_2O$, scheidet sich in krystallinischen Krusten ab. Durch Erhitzen der Säure mit Natronkalk entsteht das von Döbner und v. Miller aus Zimmtaldehyd und Anilin dargestellte α-Phenylchinolin vom Schmelzp. 84°. — Aus m- und p-Amidobenzoësäure, Benzaldehyd und Brenztraubensäure erhält man keine Chinolinderivate, sondern Säuren der Formel $C_6H_5.CH:CH.C(:N.C_6H_4.COOH).CO.NH.C_6H_4.COOH = C_{24}H_{18}O_5N_2$, welche bei der Destillation mit Natronkalk nur Anilin geben. Die Säure aus p-Amidobenzoësäure krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln und schmilzt über 300° unter Zersetzung; die Säure aus m-Amidobenzoësäure bildet ein weifses

[1] Ann. Chem. 281, 1—15.

Pulver und schmilzt ebenfalls über 300° unter Zersetzung. — *α-Phenyl-o-oxycinchoninsäure,*

$$HO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N = C.C_6H_5 \\ C(CO_2H):CH,\end{matrix}\right.$$

bildet sich, wenn man molekulare Mengen von o-Amidophenol, Brenztraubensäure und Benzaldehyd, in absolutem Alkohol gelöst, am Rückflufskühler erhitzt. Gelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig vom Schmelzp. 247°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Eisessig, schwer löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Das Silbersalz ist weifs, das Kupfersalz, $Cu(C_{16}H_{10}O_3N)_2 + CuO$, braunschwarz, das Calciumsalz blafsgelb. Durch Destillation der α-Phenyl-o-oxycinchoninsäure entsteht unter CO_2-Entwickelung das *α-Phenyl-o-oxychinolin,*

$$HO.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_5 \\ CH:CH,\end{matrix}\right.$$

welches aus Methylalkohol in quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 59° krystallisirt und in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Methylalkohol leicht löslich ist. Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Nadeln, das Pikrat, gelbe Nadeln, schmilzt bei 152°. — *α-Phenyl-p-oxycinchoninsäure*, $C_{16}H_{11}O_3N + H_2O$, aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und p-Amidophenol, ist in Eisessig, Alkohol, Aether und heifsem Wasser schwer löslich, in Benzol, Petroläther und Chloroform unlöslich, wird durch Umkrystallisiren aus Nitrobenzol oder Anilin gereinigt und schmilzt über 320°. Das Calciumsalz scheidet sich in röthlichgelben, warzenförmigen Massen aus, das Bleisalz ist hellbraun, das Kupfersalz schmutziggelb. — *α-Phenyl-p-oxychinolin,* $C_{15}H_{11}ON$, entsteht durch Destillation der α-Phenyl-p-oxycinchoninsäure und krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 218°. Leicht löslich in Methylalkohol und in Aether, schwer löslich in heifsem Wasser. Das Platindoppelsalz bildet braungelbe Nadeln, das Prikat, Nadeln, schmilzt bei 201°, das Chromat krystallisirt in orangegelben Nadeln.

Eduard Ferber. II. Ueber Amidoderivate der α-Phenylcinchoninsäure [1]. — *αα'-Diphenyl-phenanthrolin-γγ'-dicarbonsäure,*

$$\begin{matrix}C_6H_5.C = N \\ CH:(CO_2H)C\end{matrix}\Big\rangle C_6H_2\Big\langle\begin{matrix}N = C.C_6H_5 \\ C(CO_2H):CH,\end{matrix}$$

[1] Ann. Chem. 281, 15—24.

entsteht durch Erwärmen von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und m-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler im Wasserbade. Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in braunrothen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 235°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Amylalkohol, wenig löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser und in Aether. Das Silbersalz bildet einen gelbbraunen Körper, das Zinksalz, $C_{26}H_{14}O_4N_2Zn + H_2O$, ist rothbraun, das Magnesiumsalz, $C_{26}H_{14}O_4N_2Mg + MgO$, ist gelbroth. — *αα'-Diphenylphenanthrolin*, $C_{24}H_{16}N_2$, bildet sich bei der Destillation der Diphenylphenanthrolindicarbonsäure mit Natronkalk. Braunes Oel. Das Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{16}N_2 . 2HCl)_2 PtCl_4$, ist hellgelb. — *α-Phenyl-m-dimethylamidocinchoninsäure*,

$$(CH_3)_2N . C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} N \!=\!=\!=\!=\! C . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \cdot \\ C(CO_2H) : CH, \end{array} \right.$$

aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und m-Amidodimethylanilin in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen, rothgelben Nadeln, vom Schmelzp. 275°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Das Silbersalz ist ein orangefarbener, in Alkohol löslicher Niederschlag; das Bleisalz, $(C_{18}H_{15}O_2N_2)_2Pb + H_2O$, das Zinksalz ($+ 2^1/_2 H_2O$) und das Kupfersalz ($+ H_2O$) sind gelbrothe Niederschläge. — *α-Phenyl-m-dimethylamidochinolin*, $C_{17}H_{16}N_2$, bildet sich bei der Destillation der Phenyldimethylamidocinchoninsäure und ist ein brauner, nach Heringslake riechender Syrup. Das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$, ist krystallinisch, das Dichromat (rother Niederschlag) zersetzt sich bei 100°, das Pikrat schmilzt bei 180°. *Min.*

O. Doebner. Die Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren, eine specifische Reaction auf Aldehyde, insbesondere zum Nachweis derselben in ätherischen Oelen [1]. — Verfasser hat in der Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren,

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N \!=\!=\!=\!=\! C . R \\ \qquad\qquad\quad \cdot \\ C(CO_2H) : CH, \end{array} \right.$$

durch Wechselwirkung von Aldehyden mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin eine specifische Reaction auf Aldehyde gefunden, welche die letzteren leicht und sicher als solche zu erkennen, sie von den Ketonen scharf zu unterscheiden und sie auch in Gemischen mit anderen indifferenten Körpern selbst in kleinen Mengen nachzuweisen gestattet. Die Bildung der α-Alkyl-β-naphto-

[1]) Ber. 27, 352—354.

cinchoninsäuren findet stets statt, wenn irgend ein Aldehyd (1 Mol.) mit Brenztraubensäure (1 Mol.) und β-Naphtylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammentrifft, nach der Gleichung:

$$R.CHO + CH_3.CO.CO_2H + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C.R \\ C(CO_2H):CH\end{array}\right. + 2H_2O + H_2.$$

Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich, wird aber durch Wärmezufuhr beschleunigt. Die Alkylnaphtocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Aether sehr schwer löslich, leichter in heifsem Weingeist und lassen sich daraus umkrystallisiren. Die Chlorhydrate besitzen meist eine citronengelbe bis orangegelbe Farbe und geben beim Kochen mit Wasser und auch beim Erhitzen auf etwa 120° ihre Salzsäure ab. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt gehen die Säuren unter CO_2-Abspaltung in *α-Alkyl-β-naphtochinoline* über, welche gröfstentheils gut krystallisiren. Bei Abwesenheit von Aldehyden reagirt die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure mit dem β-Naphtylamin unter Bildung der *α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C.CH_3 \\ C(CO_2H):CH,\end{array}\right.$$

welche in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 310° krystallisirt und beim Erhitzen in *β-Naphtochinaldin*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N : C.CH_3 \\ CH:CH,\end{array}\right.$$

vom Schmelzp. 82° übergeht. Die Ketone, Lactone und Anhydride zweibasischer Säuren geben die Reaction mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin nicht. In ätherischen Oelen, welche einen Aldehyd enthalten, läfst sich derselbe mittelst dieser Reaction mit Sicherheit nachweisen und annähernd quantitativ bestimmen. So wurde aus Citronellaöl (Siedep. 200 bis 250°) in guter Ausbeute der Citronellaldehyd als *Citronellon-β-naphtocinchoninsäure*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C.C_9H_{17} \\ C(CO_2H):CH,\end{array}\right.$$

farblose Nadeln, Schmelzp. 225°, abgeschieden. Die aus Citral, $C_{10}H_{16}O$, gewonnene *Citryl-β-naphtocinchoninsäure*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = C.C_9H_{15} \\ C(CO_2H):CH,\end{array}\right.$$

bildet citronengelbe Blätter vom Schmelzp. 197°. Aus *Citronenöl* wurde neben der Citryl- auch die Citronellon-β-naphtocinchoninsäure erhalten und damit das Vorkommen von Citronellaldehyd im Citronenöl nachgewiesen. Die Zuckerarten, welche als Aldehyde aufgefafst werden, geben diese Reaction nicht. *Min.*

O. Doebner. Ueber die Synthese der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren, eine specifische Reaction auf Aldehyde [1]) (II. Mittheilung). — Die Bildung der α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäuren durch Erhitzen von Aldehyden, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin tritt bei allen Aldehyden ein mit Ausnahme der Polyoxyaldehyde, speciell der Glucosen. — *α-Methyl-β-naphtocinchoninsäure*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N{=\!=}C.CH_3\\ C(CO_2H):CH,\end{array}\right.$$

wird durch Erhitzen von 2 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol. β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung erhalten. Das eine Molekül Brenztraubensäure spaltet sich hierbei in Acetaldehyd und CO_2 und kann daher auch durch 1 Mol. Acetaldehyd ersetzt werden. Die Säure bildet farblose, kleine Nadeln vom Schmelzp. 310°, unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, schwer löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aether, Petroläther, Chloroform. Diese und die analogen Säuren werden am besten aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Das Calciumsalz, $(C_{15}H_{10}O_2N)_2Ca$, bildet lange, farblose Nadeln. Die Säure wird durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt für sich oder mit Aetzkalk in CO_2 und β-Naphtochinaldin,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N:C.CH_3\\ CH:CH\end{array}\right.$$

(Schmelzp. 82°), gespalten. — Die *α-Aethyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{16}H_{13}O_2N$, aus Propylaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 283° und liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt *α-Aethyl-β-naphtochinolin*, $C_{15}H_{13}N$, welches lange Nadeln vom Schmelzp. 63° bildet. — *α-Isopropyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{17}H_{15}O_2N$, aus Isobutylaldehyd, krystallisirt in fleischgelben Nadeln vom Schmelzp. 266°. *α-Isopropyl-β-naphtochinolin*, $C_{16}H_{15}N$, bildet Blättchen aus Spiritus oder Petroläther vom Schmelzp. 77°; das *Goldsalz*, $C_{16}H_{15}N.ClH.AuCl_3$, krystallisirt in grüngelben Nadeln. — *α-Isobutyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{18}H_{17}O_2N$, farblose Blättchen, schmilzt bei 251°, *α-Isobutyl-β-naphtochinolin*, $C_{17}H_{17}N$, lange Nadeln, bei 55°,

[1]) Ber. 27, 2020—2030.

α-Hexyl-β-naphtocinchoninsäure, $C_{19}H_{21}O_2N$, fleischfarbene Krystalle, aus Oenanthol, bei 291°, *α-Hexyl-β-naphtochinolin*, $C_{18}H_{21}N$, Nadeln, bei 83°. *α-Allyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{17}H_{18}O_2N$, aus Crotonaldehyd, krystallisirt aus viel Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 289°. Das *α-Allyl-β-naphtochinolin*, $C_{16}H_{18}N$, Nadeln, schmilzt bei 78°. *α-Crotonyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{18}H_{15}O_2N + H_2O$, wird aus Tiglinaldehyd erhalten und bildet tafelförmige Krystalle aus Weingeist vom Schmelzp. 226°. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{14}O_2NAg$, ist ein weifses Pulver. Das *α-Crotonyl-β-naphtochinolin* bildet ein braunes Oel, dessen Platinsalz, $(C_{17}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$, in gelben Blättchen krystallisirt. — *Citronellal-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{23}H_{25}O_2N$, aus Citronellaöl, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 225°. Das *Citronellal-β-naphtochinolin* (Schmelzp. 53°) bildet Nadeln, das *Platinsalz*, $(C_{22}H_{25}N.HCl)_2PtCl_4$, gelbe Blättchen. Mit Hülfe dieser Verbindungen wird das Vorkommen von Citronellal im Citronellaöl und im Citronenöl nachgewiesen. Neben der Citronellalsäure wird aus Citronenöl die *Citral-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{23}H_{23}O_2N + {}^1/_2H_2O$ (aus Citral) erhalten, welche aus heifsem Spiritus in citronengelben Blättern vom Schmelzp. 197° krystallisirt; das Chlorhydrat bildet orangegelbe Nadeln, das entsprechende *Naphtochinolin* ein braunes Oel. — *α-Oxypropyl-β-naphtocinchoninsäure*,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=\!=\!=}C.CH_2.CH(OH).CH_3\\ \qquad\qquad\;\;\vdots\\ C(CO_2H):CH,\end{cases}$$

farblose Nadeln, aus Aldol, schmilzt bei 234°, das entsprechende *α-Oxypropyl-β-naphtochinolin* stellt ein gelbbraunes Oel dar. — *α-Furfuryl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{18}H_{11}O_3N$ (Schmelzp. 275°), bildet hellgelbe Nadeln, das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{11}O_3N.HCl$, braungelbe Nadeln, das *α-Furfuryl-β-naphtochinolin* (Schmelzp. 94°) farblose Nadeln. *o-Oxyphenyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{20}H_{13}O_3N$, farblose Krystalle, schmilzt bei 226°, *o-Oxyphenyl-β-naphtochinolin*, $C_{19}H_{13}ON$, farblose Nadeln, bei 217°, *Anisyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{21}H_{15}O_3N$, farblose, prismatische Krystalle, bei 283°, *Anisyl-β-naphtochinolin*, $C_{20}H_{15}ON$, farblose Nadeln, bei 184°, *Vanillyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{21}H_{15}O_4N$, citronengelbe Krystalle, bei 288°, *Piperonyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{22}H_{13}O_4N$, gelbe Nadeln, bei 292°, *Piperonyl-β-naphtochinolin*, $C_{21}H_{13}O_2N$, Nadeln, bei 178°, *Cumyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{23}H_{19}O_2N$, citronengelbe Nadeln, bei 255°, *Cumyl-β-naphtochinolin*, $C_{22}H_{19}N$, seideglänzende Nadeln, bei 150°. *Min.*

G. Ciamician und P. Silber. Untersuchungen über die Alkaloide der Granatwurzelrinde. Ueber das Pseudopelletierin [Granatonin][1]). — Ueber diese Versuche ist bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet worden[2]). An Einzelheiten ist das Folgende nachzutragen. *Granatolin*, $C_9H_{17}ON$. Das Pseudopelletierin (Granatônin) ist ein Ketonamin, es läfst sich demnach zu einem Alkamin „Granatolin" reduciren. Dieser Körper wurde zuerst durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Granatonin erhalten; weit einfacher läfst er sich indessen durch Reduction in alkoholischer Lösung mit Natrium darstellen. Die in theoretischer Ausbeute so erhaltene Alkoholbase schmilzt bei 100° und siedet bei 251° (761 mm). Aus heifsem Petroleumäther erhält man das Granatolin in grofsen, weifsen, fischgrätenartig gebildeten Krystallen; es ist löslich in Aether, Alkohol und Wasser, seine wässerige Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction. Das Chlorhydrat ist zerfliefslich, es liefert ein Chloraurat, welches aus Wasser in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 213° krystallisirt. — *Granatolinjodmethylat*, $C_{10}H_{20}JON$. Granatolin reagirt mit Jodmethyl sehr energisch, so dafs vortheilhafter ist, mit Methylalkohol zu verdünnen. Durch Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Wasser, worin es nicht sehr leicht löslich ist, erhält man farblose, trimetrische, bei 307° schmelzende Krystalle. Das Jodmethylat des Granatolins hat ein von dem des Granatonins durchaus verschiedenes Verhalten; während nämlich dieses letztere durch Alkalien sehr leicht in Dimethylamin und in einen stickstofffreien Körper gespalten wird, widersteht ersteres der Einwirkung der Alkalien und liefert nur bei der Destillation mit festem Kali eine ölige Base, die zum gröfseren Theil aus Granatolin besteht, weil sie mit Jodmethyl das ursprüngliche Jodmethylat wiedergiebt. — *Benzoylgranatolin*, $C_{16}H_{21}O_2N$. Granatolin enthält ein Hydroxyl und ist im Stande, sich mit Säuren zu ätherificiren und so eine doppelte Reihe von Salzen zu bilden. Während aber die Tropeïne von Ladenburg sich ziemlich leicht darstellen lassen, vollzieht sich die Aetherification des Granatolins mit organischen Säuren nur sehr schwierig. So wurde vergebens versucht, durch fortgesetztes Abdampfen mit Salicylsäure bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure ein Salicylderivat darzustellen. Leichter, jedoch ziemlich unvollständig, bildet sich das Benzoylderivat unter Anwendung der Baumann'-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 116—139; Ann. chim. farm. 19, 65—68. — [2]) JB. f. 1893, S. 1811 ff.

schen Methode. Dieses Benzoylderivat wurde in Form von Chloroplatinat, $(C_{16}H_{21}O_2N)_2H_2PtCl_6$, analysirt. — *Granatyljodid*, $C_9H_{17}J_2N$. Dieses Salz läfst sich als das Jodhydrat des Granatyljodids, $C_9H_{16}NJ.HJ$, d. h. als der Aether des Granatolinalkohols in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure betrachten. Es entspricht vollständig dem Jodid, das Ladenburg durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tropin erhielt. Der Körper wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Granatenins erhalten, seine Bildung aber findet nicht immer statt. Er stellt weifse, federförmige Krystalle dar und ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol; gut läfst er sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Schmelzp. (unter Zersetzung) 200°. Am Licht ist er veränderlich, die Alkalien zersetzen ihn sogleich unter Bildung von Granatenin. — *Granatenin*, $C_9H_{15}N$. Die Umwandlung des Granatolins in Granatenin ist vollkommen der des Tropins in Tropidin analog und besteht in der Entziehung eines Moleküls Wasser mit Hülfe von Jodwasserstoff. Die Reaction vollzieht sich unter fast theoretischer Ausbeute, wenn man Granatolin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° während längerer Zeit in Röhren erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt die neue Base zurück, welche bei gut geleiteter Operation zwischen 185 und 187° destillirt. Die Base stellt eine etwas dicke Flüssigkeit dar von schwachem, unangenehmem Geruch; ihre Formel wurde aus den Analysen des Chloraurats und des Jodmethylats abgeleitet. Das *Chloraurat* ist eine gelbe, krystallinische Fällung, die unter Zersetzung bei 220° schmilzt. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{18}JN$. Die Vereinigung der Base mit dem Jodmethyl findet mit grofser Energie statt, so dafs es sich empfiehlt, nur immer mit kleinen Mengen zu arbeiten oder das Jodmethyl mit Methylalkohol oder Aether zu verdünnen. Das Jodmethylat stellt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol farblose, würfelförmige Krystalle dar, die bei 315° noch nicht schmelzen. Das Granateninjodmethylat zeigt gegen Alkalien ein Verhalten, das sehr an das Verhalten des Tropidinjodmethylats erinnert. Bekanntlich liefert das letztere zuerst α-Methyltropidin, welches sich sehr leicht in das isomere β-Methyltropidin umwandelt, um sich weiter in Dimethylamin und in Tropilen, welches von Merling als Tetrahydrobenzaldehyd aufgefafst wurde, zu spalten. In vorliegendem Falle scheint, dafs eine dem α-Methyltropidin entsprechende Base nicht entsteht, sondern direct die dem β-Methyltropidin analoge und homologe Verbindung. Die

Base spaltet sich beim Erwärmen ihrer salzsauren Lösung in Dimethylamin und in ein sauerstoffhaltiges, stickstofffreies Oel, $C_8H_{12}O$, welches wahrscheinlich ein Aldehyd ist und *Granatal* benannt wurde. Die Zersetzung des Granateninjodmethylats vollzieht sich in sehr glatter Weise, wenn man seine mit etwas Wasser befeuchtete innige Mischung mit pulverförmigem Kali im Metallbad erhitzt. Die ruhig und langsam mit Wasser übergegangene, etwas dicke und stark basisch riechende Flüssigkeit wird in Aether aufgenommen und nach der Entfernung des letzteren destillirt. Der Siedepunkt ist kein constanter, der weitaus gröfste Theil der Flüssigkeit geht zwischen 210 und 220° über. Wie das β-Methyltropidin giebt die salzsaure Lösung der neuen Base mit Platinchlorid keine Fällung, während sie mit Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, der sich jedoch schon beim Umkrystallisiren zersetzt; auch das ölig ausfallende Pikrat ist leicht zersetzlich. Ihr Verhalten gegen Jodmethyl ist analog demjenigen, welches für das β-Methyltropidin beobachtet wurde. Die Entstehung dieses „*Methylgranatenins*“, $C_{10}H_{17}N = C_8H_{11}N(CH_3)_2$, läfst sich durch die Gleichung: $C_9H_{15}NCH_3J + KOH = KJ + H_2O + C_9H_{14}NCH_3$, ausdrücken. Beim Erhitzen der salzsauren Lösung des Methylgranatenins am Rückflufskühler scheidet sich ein Oel, das *Granatal*, ab, welches leicht durch Wasserdampf entfernt wird; sein Siedepunkt ist etwa 200°. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem, anfänglich an Terpentin etwas erinnerndem Geruch, wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln. Es reducirt die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und giebt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein dicköliges, leicht zersetzbares Hydrazon. Eine krystallinische Natriumbisulfitverbindung vermag es indessen nicht zu geben. Wirkt Brom auf eine ätherische Lösung von Granatal bei 0° ein, so wird es unter Bildung von *Granataldibromid*, $C_8H_{12}OBr_2$, addirt, welches, aus Petroleumäther umkrystallisirt, farb- und geruchlose, bei 100° schmelzende Nädelchen darstellt. Die bei der oben erwähnten Wasserdampfdestillation des Granatals zurückbleibende, saure Flüssigkeit enthält salzsaures Dimethylamin, welches durch das Chloroplatinat identificirt wurde. Die Spaltung des Methylgranatenins erfolgt nach der Gleichung: $C_8H_{11}N(CH_3)_2 + H_2O = C_8H_{12}O + NH(CH_3)_2$. — *Granatanin*, $C_8H_{15}N$. Granatenin wird trotz seiner doppelten Bindung durch Alkohol und Natrium oder durch Zinn und Salzsäure nicht reducirt, wohl dagegen, wenn es unter Druck mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf

240° erhitzt wird. Dabei findet aber eine secundäre Reaction statt, es entsteht nämlich in kleiner Menge ein Körper, der ein Methyl weniger als das Granatenin enthält und die Eigenschaften einer secundären Base besitzt. Diese letztere Verbindung, welche dem Norhydrotropidin Ladenburg's entspricht, wurde *Norgranatanin* genannt. Das Rohproduct der Reduction wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf destillirt. Es geht Jodmethyl über. Man fügt jetzt zu der sauren Lösung Kalihydrat hinzu und destillirt von Neuem mit Wasserdampf. Man nimmt die übergegangenen Alkaloide in Aether auf und leitet in die trockene, ätherische Lösung Kohlensäure ein, um die secundäre Base, d. h. das Norgranatanin in Gestalt ihres Carbamats abzuscheiden. Die zurückbleibende Aetherlösung enthält das Granatanin und unangegriffenes Granatenin, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Die zuerst übergehenden Fractionen bleiben beim Hineinstellen in Eis völlig flüssig oder erstarren nur partiell; die letzten dagegen werden schon im Kühlrohre fest. Diese sotten, nachdem sie zwischen Fliefspapier abgeprefst worden waren, constant unter 763 mm bei 192 bis 193° und das Destillat erstarrte sofort wieder zu einer campherähnlichen Masse, die bei 49 bis 50° schmolz. Das Granatanin, $C_9H_{17}N$, hat einen scharfen, an Coniin erinnernden Geruch; es ist löslich in Wasser, dem es eine stark alkalische Reaction ertheilt, und aufserdem leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol. Das Chloraurat krystallisirt in federförmigen, hellgelben, bei 229° schmelzenden Nadeln. Das *Norgranatanin*, $C_8H_{15}N$, das man, wie schon erwähnt wurde, in Gestalt seines Carbamats erhält, giebt ein bei 225° schmelzendes und in Blättchen krystallisirendes Chloraurat. *Mio.*

C. Tanret. Reclamation bezüglich des Pseudopelletierins [1]). — Verfasser protestirt dagegen, dafs Ciamician und Silber das von ihm aus der Granatrinde isolirte Alkaloid, dem er den Namen *Pseudopelletierin* gegeben hat, mit einem anderen Namen „Granatonin" bezeichnet haben. *Tr.*

G. Ciamician und P. Silber. Untersuchungen über die Alkaloide der Granatwurzelrinde. Ueber Abkömmlinge des Granatanins [2]). — In der oben referirten Arbeit wurde erwähnt, dafs aus dem Granatenin oder auch direct aus dem Granatolin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240°

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 422—423. — [2]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 350—366.

das *Granatanin* neben einer anderen Base, die ein Methyl weniger enthält, das *Norgranatanin*, $C_8H_{15}N$, entsteht. Behufs Darstellung des Norgranatanins empfiehlt es sich, das Granatolin anstatt nur auf 240° bis zu 260° zu erhitzen; der Inhalt der Röhren wird mit überschüssigem Alkali versetzt und sogleich mit Wasserdampf destillirt, und das dabei erhaltene Destillat alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus der eingeengten, trockenen, ätherischen Lösung fällt beim Einleiten von trockener Kohlensäure das Norgranatanin in Gestalt seines Carbamats vom Schmelzp. 135 bis 136° aus. Die zurückbleibende ätherische Lösung enthält hauptsächlich Granatanin, das von Neuem mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt werden kann. Das freie Norgranatanin wird aus dem Carbamat mittelst überschüssiger, concentrirter Alkalilösung in Gestalt weifser Nädelchen abgeschieden; es löst sich leicht in Aether und weist einen durchdringenden, unangenehmen Geruch auf. Sein Schmelzpunkt ist wegen der grofsen Begierde, mit welcher die Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, sehr schwer zu bestimmen, er liegt zwischen 50 und 60°. Das *Chlorhydrat* ist farblos und sehr leicht löslich in Wasser; das *Chlorplatinat* bildet gelbe Täfelchen, die bei 255° noch nicht schmelzen. Dafs das Norgranatanin eine secundäre Base ist, geht auch aus der Bildung eines Nitrosamins und einer Benzoylverbindung hervor. Das *Nitrosamin*, $C_8H_{14}ON_2$, bildet sich beim Mischen der concentrirten Lösungen von Norgranataninchlorhydrat und Natriumnitrit bei Gegenwart von Salzsäure; es entsteht sogleich eine Trübung und sehr bald darauf eine Krystallabscheidung. Das Nitrosamin wird aus Petroleumäther umkrystallisirt und schmilzt alsdann bei 148°; es zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, geht aber mit Zinn und Salzsäure wieder in Norgranatanin über. Das *Benzoylnorgranatanin*, $C_{15}H_{19}ON$, wurde nach der Methode von Schotten und Baumann dargestellt; aus Petroleumäther bildet es farblose, bei 111° schmelzende Nadeln. Das Norgranatanin ist isomer mit den Coniceïnen von A. W. Hofmann und von Lellmann; seine Constitution mufs auch mit denen dieser Basen in einer gewissen Beziehung stehen, weil es, wie das γ-Coniceïn, α-Propylpyridin liefert. Die Thatsache ist von Wichtigkeit, da sie die tiefgehende Analogie, die zwischen Granatolin und Tropin besteht, von Neuem beweist; in der That geht das Norhydrotropidin von Ladenburg bekanntlich in α-Aethylpyridin über. Die Ueberführung gelingt bei Anwendung der Hofmann'schen Methode, d. h. bei der Destillation des trockenen Chlorhydrats mit Zinkstaub. Neben der Pyridinverbindung enthält das Destillat eine kleine

Menge Pyrrolverbindungen, welche durch Ausäthern der salzsauren Lösung entfernt werden können. Unangegriffenes Norgranatanin, welches in dem Propylpyridin vorhanden war, wurde durch Kohlensäure entfernt. Das Propylpyridin ist durch die Analyse des bei 170° schmelzenden Chloroplatinats und durch seine krystallographische Bestimmung charakterisirt. — *Norgranatolin.* Beim vorsichtigen Oxydiren des Granatolins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird eine Methylgruppe herausgenommen und es entsteht eine secundäre Base. Genau dasselbe hat Merling [1]) bei dem Tropin gefunden; er gelangt zu dem Tropigenin, welches der neuen Base entspricht.

Tropin . . .	$C_7H_{12}ONCH_3$	Granatolin . .	$C_8H_{14}ONCH_3$
Tropigenin .	$C_7H_{12}ONH$	Norgranatolin	$C_8H_{14}ONH$.

Die Oxydation des Granatolins geht schon in der Kälte sehr glatt vor sich, die Isolirung der neuen Base und ihre Reindarstellung ist sehr einfach und braucht nicht näher beschrieben zu werden. Das Norgranatolin schmilzt bei 134° und ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus Aether, worin es sich in der Wärme nur schwer löst, krystallisirt es in Nadeln oder farblosen Prismen. Beim Stehen an der Luft zieht es Kohlensäure an und zerfliefst langsam. Das Chlorhydrat ist zerfliefslich, das Chloraurat schmilzt bei 215°. Die secundäre Natur der Base wird durch die Bildung des *Nitrosonorgranatolins*, $C_8H_{14}O_2N_2$, bewiesen. Man kocht eine concentrirte Lösung der Base mit Natriumnitrit und nimmt die beim Erkalten abgeschiedenen, öligen Tropfen in Aether auf. Der Aetherrückstand, aus Wasser umkrystallisirt, liefert breite, fast farblose Blättchen, die bei 72 bis 73° schmelzen. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 125°; sie zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht. Bei der Destillation des trockenen Norgranatolinchlorhydrats mit Zinkstaub entsteht Pyridin, indem nicht nur der additionelle Wasserstoff, sondern auch die Seitenkette abgespalten wird. Das Norgranatolin, welches noch die Hydroxylgruppe enthält, verhält sich der Jodwasserstoffsäure gegenüber genau wie das Granatolin. Wird es mit dieser Säure auf 140° erhitzt, so verwandelt es sich in das Jodid, $C_8H_{14}JN.HJ$, das seinerseits durch Kalilauge in die dem Granatenin entsprechende Base, in das *Norgranatenin*, $C_8H_{13}N$, übergeht. Norgranatolin wird mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° erhitzt, der Röhreninhalt

[1]) Ann. Chem. **216**, 343; JB. f. 1883, S. 1338 f.]

mit Wasser versetzt, erwärmt und vom Phosphor filtrirt. Aus dem sauren Filtrat scheiden sich farblose Prismen ab, die aus Wasser umkrystallisirt bei 221° schmelzen und die Formel $C_8H_{11}J_2N$ besitzen. Die saure Lösung, aus der sich die letztgenannte Verbindung ausgeschieden hat, liefert mit Kalihydrat eine ölige Base, welche durch Aether entfernt und durch Kohlensäure in Form ihres Carbamats (Schmelzp. 104 bis 106°) gefällt wurde. Das Chlorhydrat des Norgranatenins stellt an feuchter Luft langsam zerfliefsliche Prismen dar, die bei 250° noch nicht schmelzen. Das Chloraurat bildet gelbe, glänzende, bei 186° schmelzende Blättchen, das Chloroplatinat gelbrothe Täfelchen, die bei 260° noch nicht schmelzen. Die vollständige Reihe der Basen, die Verfasser vom Granatonin ausgehend erhalten haben, ist also die folgende:

Granatonin . . . $C_8H_{12}ONCH_3$

Granatolin . .	$C_8H_{13}(OH)NCH_3$	Norgranatolin . .	$C_8H_{13}(OH)NH$
Granatenin . .	$C_8H_{12}NCH_3$	Norgranatenin . .	$C_8H_{12}NH$
Granatanin . .	$C_8H_{14}NCH_3$	Norgranatanin . .	$C_8H_{14}NH$

Aus allen von den Verfassern in den beiden Abhandlungen über die Alkaloide der Granatwurzelrinde mitgetheilten Thatsachen tritt eine weitgehende Analogie zwischen dem ganzen chemischen Verhalten des Tropins und des Granatolins zu Tage, so dafs eine grofse Aehnlichkeit in der Constitution der Derivate der beiden Gruppen bestehen mufs. Die Verfasser besprechen mit dem gröfsten Vorbehalt, in Anlehnung an die von Ladenburg und von Merling angegebenen Constitutionsformeln des Tropins, die Constitution des Granatolins, welches als das nächst höhere Homologe des Tropins aufzufassen ist. *Mio.*

Acridingruppe. Phenanthridingruppe.

C. Graebe und F. Ullmann. Darstellung von o-Aminobenzophenon und Synthese von Acridon [1]). — Das *o-Amidobenzophenon* wird leicht in gröfseren Mengen erhalten, wenn man die o-Benzoylbenzoësäure zuerst in das Amid und dieses dann durch Natriumhypobromit in Amidobenzophenon verwandelt. Durch Erhitzen von o-Aminobenzophenon mit Bleioxyd auf 350 bis 360° entsteht *Acridon* in einer Ausbeute von 50 Proc. Beim Diazotiren von Amidobenzophenon und nachherigen Kochen der wässerigen

---

[1]) Ber. 27, 3483—3484.

Lösung wird Fluorenon als Hauptproduct und Oxybenzophenon als Nebenproduct erhalten. *Min.*

M. Schöpff. Ueber symmetrisches Diamidoacridon [1]. — Die bisherige Methode zur Darstellung von Acridonen aus phenylirten Anthranilsäuren bezw. o-Amidonaphtoësäuren mittelst concentrirter Schwefelsäure beruht auf einer Wasserentziehung. Je nach der Art dieser Wasserentziehung erhält man zwei Formeln für Acridone:

I. NH / CO   II. N / COH

Wie Graebe und Lagodzinski [2] gezeigt haben, kommt dem aus Phenylanthranilsäure entstehenden Condensationsproduct die erstere Formel zu. Dieselbe läfst sich jedoch nicht ohne Weiteres auf die aus substituirten Phenylanthranilsäuren entstehenden Substitutionsproducte des Acridons übertragen. In der That hat Verfasser aus der aus o-Anilido-m-sulfobenzoësäure mittelst concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Acridonsulfosäure ein basisches Salz dargestellt, welches nur von der Formel II abgeleitet werden kann. Dasselbe gilt wahrscheinlich von dem von Jourdan [3] aus Dinitrodiphenylamin-o-carbonsäure dargestellten Acridonderivate. Die neuen vom Verfasser aus o-p-Tetraamidobenzophenon dargestellten Derivate entsprechen unzweifelhaft der Ketonformel. Das aus Tetranitrodiphenylmethan (Schmelzp. 172°) durch Oxydation mit Chromsäure dargestellte Tetranitrobenzophenon (Schmelzp. 225°) wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Das primär gebildete Tetraamidobenzophenon spaltet direct Ammoniak ab und geht in *Diamidoacridon*, $H_2N.C_6H_3<{NH \atop CO}>C_6H_3.NH_2$, über. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt über 350°. Sie ist in Mineralsäuren und organischen Säuren löslich und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus. Löslich in Wasser und in Alkohol; die alkoholische Lösung besitzt blauviolette Fluorescenz; schwer oder unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, Essigäther. Das Diamin vermag zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen Salze sind wenig beständig und gehen leicht in die schwerer löslichen basischen Salze über. Das basische Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}ON_3.HCl + 4H_2O$, bildet gelbliche Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{13}H_{11}ON_3.HCl)_2PtCl_4$, bildet orangefarbene Nädelchen. Auch

[1] Ber. **27**, 2316—2321. — [2] Ber. **25**, 1736; Ann. Chem. **276**, 47; JB. f. 1892, S. 1595; f. 1893, S. 1815 ff. — [3] Ber. **18**, 1447; JB. f. 1885, S. 929 ff.

andere Metallchloride erzeugen schwer lösliche Doppelsalze. Die Constitution der Base ist durch die Synthese aus einem Di-o-di-p-substitutionsproduct des Benzophenons gegeben und durch die Formeln I. auszudrücken; sie ist isomer mit der von Jourdan[1]) durch Reduction der Dinitrophenylanthranilsäure erhaltenen Verbindung II.

I. [Formel: H_2N, NH, NH_2, CO] II. [Formel: NH NH_2, NH_2, CO]

Symmetrisches Diamidoacridin,

$$NH_2 . C_6H_3 \langle {}^{N}_{CH} \rangle C_6H_3 . NH_2,$$

entsteht aus dem Diamidoacridon durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 281°. Dasselbe Diamidoacridin ist bereits von J. Gram aus dem Tetraamidodiphenylmethan durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhalten worden. *Min.*

C. Graebe. Ueber Methylacridone und Methylacridine[2]). — Nach der Methode von Graebe und Lagodzinski[3]) wurden von Kahn, Locher und Kaufmann die unten beschriebenen Methylacridone und Methylacridine dargestellt. *Min.*

Solly Kahn. Ueber 2-Methylacridon und 2-Methylacridin[4]). — *1-Nitro-p-Tolylanthranilsäure*, $C_6H_3(CO_2H)(NO_2).NHC_7H_7$, entsteht durch Erhitzen von Chlornitrobenzoësäure (1, 6, 3) mit p-Toluidin auf 170°. Krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzp. 262,5°, löst sich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig und sehr schwer in Aether und heifsem Wasser. Das Kaliumsalz, $C_{14}H_{11}O_4N_2K + 2^1/_2 H_2O$, bildet gelbe Nadeln; das Baryumsalz, $(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2Ba + 7H_2O$, bildet zinnoberrothe Krystalle. — *Amido-p-tolylanthranilsäure*, $C_6H_3(CO_2H)(NH_2).NHC_7H_7$, durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Alkohol in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 220°. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich. *p-Tolylanthranilsäure*, $C_7H_7.NH.C_6H_4.CO_2H$, entsteht aus der Diazoverbindung der Amidotolylanthranilsäure durch Behandeln mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Farblose Nadeln aus Alkohol.

---

[1]) Ber. 18, 1450; JB. f. 1885, S. 929 ff. — [2]) Ann. Chem. 279 268—270. — [3]) Daselbst 276, 35; JB. f. 1893, S. 1815 ff. — [4]) Ann. Chem. 279, 270—275.

Schmelzp. 191,5°. Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Ba$, ist in heifsem Wasser schwer löslich. — *Methylacridon 2*, $C_6H_4<{CO \atop NH}>C_6H_3.CH_3$, bildet sich durch Erhitzen von p-Tolylanthranilsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Gelbe, säulenförmige Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 338°. Die alkoholische Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Alkalien. *Methylacridin 2*,

$$C_6H_4\left\langle {CH \atop \overset{\cdot}{N}} \right\rangle C_6H_3.CH_3,$$

bildet sich beim Glühen des Methylacridons mit Zinkstaub. Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 134°. Es bildet gelb gefärbte Salze. Das Chromat, $(C_{14}H_{11}N)_2Cr_2O_7H_2$, krystallisirt in gelben Säulen, das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Durch Reduction des Methylacridins mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht *2-Methylhydroacridin*, $C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>C_6H_3.CH_3$, welches aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 157° krystallisirt. *Min.*

Jacob Locher. Ueber 4-Methylacridon und 4-Methylacridin [1]). — *Nitro-o-tolylanthranilsäure (1, 2, 5)*, $C_6H_3(COOH)(NO_2)NH.C_7H_7$, bildet sich beim Erhitzen von o-Toluidin mit Nitro-o-brombenzoësäure oder Nitro-o-chlorbenzoësäure auf 180 bis 185°. Feine, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 253 bis 254°. Fast unlöslich in Wasser. Das Natriumsalz, $C_{14}H_{11}O_4N_2Na + 3H_2O$, bildet orangegefärbte Krystalle, das Kaliumsalz, $C_{14}H_{11}O_4N_2K + 2H_2O$, ist orangeroth, das Silbersalz, $C_{14}H_{11}O_4N_2Ag$, ist ein braunrother Niederschlag. — *Amidoorthotolylanthranilsäure*, $C_6H_3(COOH)(NH_2).NH.C_7H_7$, aus obiger Nitrosäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, und zersetzt sich über 200°. Das Chlorhydrat bildet farblose Blättchen. — *Orthotolylanthranilsäure*, $COOH.C_6H_4.NH.C_7H_7$, bildet sich durch Diazotiren der Amido-o-tolylanthranilsäure und Behandeln der Diazosäure mit Zinnchlorürlösung. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 179° aus Alkohol. Das Silbersalz, $C_{14}H_{12}O_2NAg$, ist ein weifser Niederschlag. — *Methylacridon 4*, $C_6H_4<{CO \atop NH}>C_6H_3.CH_3$, aus der o-Tolylanthranilsäure beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

[1]) Ann. Chem. 279, 275—280.

Grünlichgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 345 bis 346°. Unlöslich in Wasser und in wässerigen Alkalien. — *Dimethylacridon (4, 10)*, $C_{15}H_{13}ON$, entsteht aus der Kaliumverbindung des Methylacridons 4, durch Erhitzen auf 140 bis 150° mit Jodmethyl. Grünlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184°. — *Methylacridin 4*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \cdot\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3 . CH_3,$$

aus Methylacridon durch Glühen mit Zinkstaub, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 88°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Das Bichromat und das Pikrat bilden Nadeln. Bei der Oxydation des Acridins mit Chromsäure entsteht Acridon (Schmelzp. 352 bis 354°) und Biacrydonyl (Schmelzp. 250°). *Min.*

Victor Kaufmann. Ueber 2,4-Dimethylacridon und 2,4-Dimethylacridin [1]). — *Nitroxylylanthranilsäure (1, 2, 5, 1', 3', 4')*, $C_6H_3(NO_2)(COOH).NH.C_6H_3(CH_3)_2$, aus m-Xylidin oder Xylidin 1, 3, 4 durch Erhitzen mit m-Nitro-o-Chlorbenzoësäure auf 150°, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 241°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether. Das Kaliumsalz, $C_{15}H_{13}O_4N_2K + H_2O$, bildet mikroskopische gelbe Nadeln, das Baryumsalz krystallisirt mit 5 Mol. Wasser. — *Amidoxylylanthranilsäure*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, wird durch Reduction der Nitrosäure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhalten. Mikroskopische Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. ca. 242°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Chlorhydrat bildet gelbe Nadeln. Das *Benzoylderivat*, $C_6H_3(CO_2H)(NHCOC_6H_5).NHC_6H_3(CH_3)_2$, bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 264 bis 265° und ist in Alkohol leicht löslich. — *Xylylanthranilsäure (1, 2, 1', 3', 4')*, $C_{15}H_{15}O_2N$, wird aus der Amidoxylylanthranilsäure durch Elimination der Amidogruppe erhalten. Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 182°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Das Silbersalz ist weifs. — *Dimethylacridon (2, 4)*, $C_{15}H_{13}ON$, aus Xylylanthranilsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,80 aus dem Wasserbade. Sublimirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 294°. Die alkoholische Lösung besitzt intensiv blaue Fluorescenz. — *Dimethylacridin (2, 4)*, $C_{15}H_{13}N$, bildet sich durch Glühen des Dimethylacridons mit Zinkstaub und schmilzt bei 71°.

---

[1]) Ann. Chem. 279, 281—288.

Das Chloroplatinat und das Pikrat, Nadeln, sind gelbe Körper. — *Dimethylchloracridin (2, 4, 9)*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl\\ \cdot\\ N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(CH_3)_2,$$

aus Dimethylacridon und Phosphorchlorid, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 108°; beim Kochen mit Alkohol oder Wasser wird das Dimethylacridon regenerirt. *Bihydrodimethylacridin*, $C_{15}H_{15}N$, entsteht durch Reduction des Dimethylacridins mit Natriumamalgam und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 80°. Oxydirt sich sehr leicht unter Rückbildung von Dimethylacridin. *Min.*

M. Schöpff. Ueber Dihydrophenonaphtacridin und Phenonaphtacridin [1]). — Das durch Destillation von Phenonaphtacridon mit Zinkstaub erhaltene Product ist nicht, wie Verfasser früher [2]) angenommen hatte, Phenonaphtacridin, sondern das entsprechende Dihydroproduct. Dies geht aus der Analyse der Verbindung und aus ihrem ganzen chemischen Verhalten hervor. Als Nebenproduct entsteht bei der Zinkstaubdestillation des Acridons auch Phenonaphtacridin. *Dihydrophenonaphtacridin*, $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. Krystallisirt aus Chloroform in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 287° und ist in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich. Unlöslich in verdünnten Säuren, reducirt Silbernitrat zu metallischem Silber und liefert ein Acetylderivat, $C_{14}H_{15}ON$, farblose Prismen, vom Schmelzp. 181 bis 181,5°. Durch Oxydation dieser Acetylverbindung mit Chromsäure entsteht nur *Phenonaphtacridon* vom Schmelzp. 303 bis 304°. Beim Behandeln mit Silbernitrat oder mit Aethylnitrit wird das Dihydrophenonaphtacridin zu *Phenonaphtacridin*,

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ \cdot\\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4,$$

Prismen aus Chloroform, vom Schmelzp. 225 bis 226° oxydirt. Die Salze des Phenonaphtacridins bilden dunkel gefärbte Krystalle, die sich in Alkohol mit tiefrother Farbe und bei genügender Verdünnung mit grünlich-blauer Fluorescenz lösen. *Aethylphenonaphtacridiniumjodid*, $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$, entsteht durch Kochen von Phenonaphtacridin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung und krystallisirt aus Alkohol in dunkel gefärbten Nadeln. Bei der Reduction von Phenonaphtacridon mit Natriumamalgam entsteht

[1]) Ber. 27, 2840—2845. — [2]) Ber. 26, 2594; JB. f. 1893, S. 1820.

neben geringen Mengen eines carminrothen Körpers auch Phenonaphtacridin, aber in wenig reinem Zustand. Durch Reduction des Phenonaphtacridons mit Zinkstaub und Eisessig erhält man *ms-Oxydihydrophenonaphtacridin*, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} NH \\ CH(OH) \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$, welches aus Alkohol in kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 345° krystallisirt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln, selbst beim Erwärmen schwer löslich. *Min.*

K. Lagodzinski und D. Hardine. Ueber 1-2-Dioxynaphto-3-4-acridon [1]. — *2-Oxynaphtochinon-4-anilido-o-methylsäure* $C_{17}H_{11}O_4N$ (Formel I), entsteht durch Kochen von 1-2-Naphtochinon mit Anthranilsäure in Eisessiglösung. Krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen, metallglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 270 bis 271°, bildet mit Alkalien leicht lösliche dunkelrothe Salze und wird durch verdünnte Mineralsäuren in Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon zerlegt. — *1-2-Naphtylchinon-4-anthranilsäure* $C_{17}H_{11}O_4N$ (Formel II), entsteht unter Abspaltung von schwefliger Säure durch Erwärmen von Anthranilsäure mit 1-2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kali in wässerig-alkoholischer Lösung. Dunkelrothe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 252°. Wird von Alkalien und Mineralsäuren in Anthranilsäure und Oxynaphtochinon gespalten. Der *Methylester*, $C_{18}H_{13}O_4N$, bildet dunkelrothe Krystalle vom Schmelzp. 188°.

I. O, OH, NC_6H_4COOH II. O, O, NHC_6H_4COOH III. O, :O, CO, HN

1,2-Naphtochinon-3-4-acridon, $C_{17}H_9O_3N$, (Formel III), bildet sich durch Erhitzen der Naphtylchinonanthranilsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 190 bis 200°. Orangegelbe Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp. über 400°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Das mit o-Phenylendiamin erhaltene *Azin* $C_{23}H_{13}ON_3$, bildet glänzende, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 276° und ist in den organischen Lösungsmitteln schwer löslich. — *1,2-Dioxy-3,4-naphtacridon*, $C_{17}H_{11}O_3N$, bildet sich bei der Reduction des Naphtochinonacridons mittelst gasförmiger, schwefliger Säure in heifser Eisessigsuspension. Mikroskopische, hellbraune

[1] Ber. 27, 3068—3075.

Nädelchen. Schmelzp. über 350°. Wird in alkalischer Lösung sehr leicht zu Naphtochinonacridon oxydirt; bei der Reduction entsteht wahrscheinlich das 3,4-Naphtacridin. *1,2-Diacetyldioxynaphtacridon*, $C_{17}H_9ON.(O.COCH_3)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 280°. *Min.*

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Acridinreihe. D. R.-P. Nr. 73334 vom 20. Mai 1893 [1]). — Wird die beim Erhitzen von Fluoresceïn mit Ammoniak entstehende Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O_2$ [2]) in alkoholischer Lösung mit starken Mineralsäuren behandelt, oder in Form von Salzen mit Halogenalkylen erhitzt, so geht sie in esterartige Farbstoffe über, denen jedenfalls die Constitution

$$(NH_2)C_6H_3\langle{}^{N}_{C}\rangle C_6H_3(NH_2)$$
$$\quad | $$
$$C_6H_4CO(O\ Alkyl)$$

zukommt. Der Aethylester bildet ein orangefarbenes Pulver, das sich in Wasser und Alkohol mit rothgelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auch Salpetersäure, einen gelbrothen Niederschlag. Natriumacetat, Soda, Aetznatron oder Ammoniak erzeugen in der wässerigen Lösung einen orangegelben Niederschlag der Farbbase, welcher auf Zusatz von Alkohol leicht wieder gelöst wird. Auch Aether, Benzol u. s. w. lösen ihn reichlich; durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure kann diesen Lösungen der Farbstoff wieder entzogen werden. In seinen Färbeeigenschaften ist der Farbstoff sehr ähnlich dem Chrysanilin (Phosphin) und kann dasselbe in vielen Fällen mit Vortheil ersetzen. *Min.*

Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Acridinreihe. D. R.-P. Nr. 75933 vom 24. November 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 73334] [3]). — Das Verfahren des Hauptpatents wird dahin abgeändert, dafs an Stelle des nach Meyer und Oppelt dargestellten rohen oder mit Alkohol ausgekochten Einwirkungsproducts von Ammoniak auf Fluoresceïn das durch Krystallisation aus salzsaurem Alkohol gereinigte salzsaure Salz

---

[1]) Patentbl. 15, 218. — [2]) R. Meyer und Oppelt, Ber. 21, 3376; JB. f. 1888, S. 1501. — [3]) Patentbl. 15, 659.

der Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O_2$ mit Alkohol und Mineralsäure bezw. mit Halogenalkyl esterificirt wird. Der so erhaltene Farbstoff färbt ein reineres, mehr dem Auramin ähnliches Gelb. Rothstichigere bezw. goldgelbe Farbstoffe können aus dem wie angegeben gereinigten salzsauren Salze erhalten werden, wenn die Einwirkung von Alkohol und Mineralsäure bezw. von Halogenalkyl anstatt lediglich bis zur erfolgten Esterificirung so lange fortgesetzt bezw. gesteigert wird, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist. *Min.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Acridinreihe. D. R.-P. Nr. 78 377 [1]. — Zur Herstellung des Farbstoffes [2] kann auch m-Nitrophenol mit p-Toluidin in Gegenwart von Salzsäure (und Eisenchlorid) verschmolzen werden. *Sd.*

Amé Pictet und A. Hubert. Ueber eine neue Synthese des Phenanthridins und seiner Derivate [3]. — Das Phenanthridin wurde bis jetzt auf drei Wegen synthetisch dargestellt, welche aber in Bezug auf Ausbeute und Verallgemeinerung der Reaction zu wünschen übrig liefsen. Verfasser fanden nun einen allgemeinen Weg zur Darstellung der Phenanthridinreihe, welche der Bernthsen'schen Synthese der isomeren Reihe des Acridins analog ist. Man ersetzt nach Verfassern im o-Amidodiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4(NH_2)_2$, eines der Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch ein Säureradical und erhitzt das Product mit Chlorzink. Hierbei findet unter Wasseraustritt Condensation zu Phenanthridin, resp. dessen Derivaten statt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & CO.R \\ \cdot & \cdot \\ C_6H_4 & .NH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.C.R \\ \cdot \quad \cdot\cdot \\ C_6H_4.N \end{matrix} + H_2O.$$

Schwierig gestaltete sich im Anfang die Beschaffung des o-Aminodiphenyls, welches nach den beiden Methoden: 1. Nitrirung von Diphenyl und darauf folgende Reduction des von der p-Verbindung getrennten o-Körpers, 2. Erhitzen des Diazoamidobenzols bei Gegenwart von Anilin und Trennung der o- von der p-Verbindung mittelst der Sulfate (Hirsch), in schlechter Ausbeute erhalten wurde. Eine sehr gute Ausbeute, und zwar die o-Verbindung allein, liefert die Methode von Gräbe und Rateanu, nach welcher vom Fluoren ausgegangen wird. 1. *Phenanthridin*, $C_{13}H_9N$, wurde durch Erhitzen von *Formylamidodiphenyl* mit

[1]) Patentbl. 15, 1011. — [2]) Daselbst, 14, 124. — [3]) Arch. ph. nat. 32, 493—504.

Chlorzink auf 280 bis 300° erhalten. Die *Formylverbindung*, $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . COH$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 75° und ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — 2. *Mesomethylphenanthridin*, $C_{14}H_{11}N$, entsteht durch Erhitzen von Acetylaminodiphenyl mit Zinkchlorid auf 320°. Es bildet kleine, weifse Nadeln aus Ligroin. Reichlich löslich in heifsem Ligroin; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, wenig löslich in kaltem Wasser. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{11}N . HCl$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 285°. Das *Bichromat* bildet orangegelbe Nadeln aus heifsem Wasser. Das *Pikrat* bildet mikroskopische, gelbe Nadelsterne und schmilzt bei 233°. Das *Platinsalz*, $(C_{14}H_{11}N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser und etwas HCl in fleischfarbigen, langen Nadeln vom Schmelzp. 272°. Das *Goldsalz* bildet hellgelbe, kleine Nadeln vom Schmelzp. 163 bis 164°. Das *Quecksilbersalz* krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 247°. Das *Jodmethylat* krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzp. 263°. — 3. *Mesoäthylphenanthridin*, $C_{15}H_{13}N$, krystallisirt aus Ligroin in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 54 bis 55° und entsteht aus *Propionylaminodiphenyl*, $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . CO . C_2H_5$ (Schmelzp. 65°, weifse Nadeln aus Ligroin oder verdünntem Alkohol), durch Schmelzen mit Zinkchlorid. Das *Chlorhydrat* der Base bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 205°, das *Dichromat* goldgelbe Nadeln, das *Pikrat* blafsgelbe Nadeln. Das *Platinsalz*, $(C_{15}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, gelbe Nadeln, schmilzt bei 241 bis 242°, das *Goldsalz*, gelbe Nadeln, bei 149°, das *Quecksilbersalz*, Nadeln, bei 214°. — 4. *Mesophenylphenanthridin*, $C_{19}H_{13}N$, entsteht durch Erhitzen von *Benzoylaminodiphenyl*, $C_6H_5 . C_6H_4 . NH . CO . C_6H_5$ (Schmelzp. 85 bis 86°, perlmutterglänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol), mit Zinkchlorid, ferner durch Erhitzen eines Gemenges von Amidodiphenyl, Benzoësäure und Chlorzink. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in irisirenden Flittern, aus heifsem Ligroin in durchsichtigen, viereckigen Täfelchen. Schmelzp. 109°. Siedep. über 360°. Schwache Base. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit schön violetter Fluorescenz. Die Salze der Base mit Mineralsäuren sind nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig und werden durch Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{13}N . HCl + H_2O$, bildet gelbe Prismen, resp. blafsgelbe Nadeln. Schmelzp. 95 bis 96°, resp. 220°. Das *Platinsalz*, $(C_{19}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet gelbe Nadeln. —

5. *Phenanthridon* entsteht aus o-Diphenylurethan durch Erhitz mit Chlorzink auf 300 bis 350°:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & CO_2C_2H_5 \\ \cdot & \cdot \\ C_6H_4.NH & \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4-CO \\ \cdot \quad \cdot \\ C_6H_4-NH \end{matrix} + C_2H_5.OH$$

und sublimirt in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelz 289°. Das *o-Diphenylurethan*, $C_6H_5.C_6H_4.NH.COOC_2H_5$, wi aus o-Aminodiphenyl und Chlorkohlensäureäther gewonnen.] krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vo Schmelzp. 186° und ist in Alkohol, Aether und Benzol ziemlic in Chloroform leicht löslich. *Min.*

Arnold Reifsert. Ueber Octohydro-1-8-naphtyridin u β-(ω-Amidopropyl)piperidon [1]). — Erhitzt man vollkommen er wässerte Di-(γ-amidopropyl)essigsäure in einer geräumigen R torte, so steigt nach dem Abdestilliren des gebildeten Wasse das Thermometer rasch auf 248° und bei dieser Temperatur ge ein theilweise zu weifsen Nadeln erstarrendes Oel über. D Retorteninhalt erstarrt darauf nach einiger Zeit zu einer u schmelzbaren Masse; dieser Körper besteht aus dem kohlensaur Salz des β-(ω-Amidopropyl)piperidon und verdankt seine En stehung einem Gehalt des Ausgangsmaterials an Kohlensäu Durch Zersetzen des Carbonats mit Natronlauge erhält man d freie *β-(ω-Amidopropyl)piperidon*,

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2 \\ \cdot \qquad \cdot \\ CH_2.NH.CO, \end{matrix}$$

Es ist ein farb- und geruchloses, stark basisches Oel, welches Wasser ziemlich löslich ist und bei der Destillation in Wass und Octohydronaphtyridin zerfällt. Das *Clorhydrat*, $C_8H_{16}O$] .HCl, scheidet sich aus Alkohol durch Zusatz von Aether kleinen, harten Krystallwarzen vom Schmelzp. 159,5° ab. D *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{16}ON_2)_2.H_2PtCl_6$, bildet hellgelbe Prism vom Schmelzp. 220°. Das *Pikrat*, $C_8H_{16}ON_2.C_6H_3O_7N_3$, kr stallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 20? *β-(ω-Benzamidopropyl)piperidon*, $C_8H_{15}ON_2.COC_6H_5$, krystallisi aus Wasser in weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 151°. Leic löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Mineralsäuren, schw in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Aether und Ligroin. - Der bei der Destillation der Di-(γ-amidopropyl)essigsäure übe gehende Antheil stellt ein Gemenge des Amidopropylpiperido

[1]) Ber. 27, 979—984 (II. Mittheilung); vgl. JB. f. 1893, S. 1823.

mit dem Octohydronaphtyridin dar und geht bei wiederholter Destillation bei 248° als reines *Octohydro-1-8-naphtyridin*,

$CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2$

$CH_2 . N : C . NH . CH_2$,

über. Die Base schmilzt im geschlossenen Rohr bei ca. 67°, löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in starker Alkalilauge, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroin. Das *Pikrat*, $C_8H_{14}N_2 . C_6H_3O_7N_3$, schmilzt bei 208 bis 209°. *Acetyl-* und *Benzoylderivat* wurden in Gestalt dicker Oele erhalten. Das *Carbonat* scheidet sich in Krystallwarzen vom Schmelzp. 156°. — *n-Methyloctohydro-1-8-naphtyridin* wird aus der freien Base oder aus seinem Carbonat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung erhalten. Basisches Oel. Das *Pikrat*, $C_9H_{16}N_2 . C_6H_3O_7N_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 209°. Die Einführung einer Methylgruppe steht in vollem Einklang mit der oben gegebenen Formel des Octohydronaphtyridins. *Min.*

Arnold Reifsert. Ueber hydrirte Naphtinoline [1]). — Durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester entsteht nach Lellmann und Schleich [2]) der Di-(o-nitrobenzyl)-malonsäureester, $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, welcher bei der Verseifung nicht die Dinitrobenzylmalonsäure, sondern die Di-(o-nitrobenzyl)-essigsäure, $(NO_2 . C_6H_4 . CH_2)_2 . CH . CO_2H$, liefert. Behandelt man diese Säure mit Reductionsmitteln, so erhält man nicht die Diamidobenzylessigsäure, sondern direct das Tetrahydronaphtinolin. Die zuerst entstehende Diamidosäure verliert spontan 2 Mol. Wasser unter Bildung eines condensirten Products:

H_2C CH_2 CH HO_2C NH_2 NH_2 $= 2H_2O +$ H_2C CH_2 CH C N NH

Zur Darstellung von *Di-(o-nitrobenzyl)essigsäure*, $(\overset{2}{N}O_2 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_2)_2 CH.CO_2H$, wird der Di-(o-nitrobenzyl-)malonsäureester mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im Rohr auf 190° erhitzt. Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fast weifsen Nädelchen vom Schmelzp. 149° und ist in Chloroform, Eisessig, Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Das Ammoniaksalz, $C_{16}H_{14}O_6N_2 . NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$,

[1]) Ber. 27, 2244—2260. — [2]) Ber. 20, 438; JB. f. 1887, S. 1962 ff.

bildet seideglänzende Nadeln und schmilzt bei ca. 120°. D
Aethylester, $C_{16}H_{13}O_6N_2.C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in weiſs
Prismen vom Schmelzp. 62°. Da das vom Verfasser zur Da
stellung der Säure benutzte o-Nitrobenzylchlorid etwas p-Nitr
benzylchlorid enthielt, so entstand gleichzeitig mit der Di-o-nitr
säure auch etwas *o-p'-Dinitrodibenzylessigsäure*, $C_{16}H_{14}O_6N_2$, weiſ
Kryställchen aus Alkohol, vom Schmelzp. 131°. Die *Di-(p-nitr
benzyl-)essigsäure*, $C_{16}H_{14}O_6N_2$, aus dem Di-(p-nitrobenzyl-)malo
säureester, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in bräunli
gefärbten Nädelchen vom Schmelzp. 185°. — *Δ^N-Tetrahydr
α-naphtinolin*, $C_{16}H_{14}N_2$, wird durch Reduction des Di-(o-nitr
benzyl-)essigsäureäthylesters mit Zinkstaub und Salzsäure in alk
holischer Lösung dargestellt und bildet silberglänzende, farblo
Blättchen vom Schmelzp. 211 bis 212°. Sehr leicht löslich
Benzol, Chloroform, Alkohol, Eisessig und Aether, sehr schwer
Wasser, fast gar nicht in Ligroin. Das Chlorhydrat krystallis
in hellgelben, feinen Nadeln mit 2 Mol. Wasser oder in hart
zugespitzten, hellgelben Prismen mit 1 Mol. Wasser; es schmi
unscharf bei ca. 270°. Das Sulfat, gelber Körper, schmilzt b
222°, das Pikrat, gelbe Prismen, bei 208°, das Platinchloriddopp
salz, orangefarbene Kryställchen, bei 271°, das Goldchloriddopp
salz, tiefrothe Nadeln, bei 192°, das Quecksilberchloriddoppelsa
gelbe Nadeln, bei 232 bis 233°. — *$\Delta^N N'$-Methyltetrahyd
α-naphtinolin*, $C_{17}H_{16}N_2$, aus dem Tetrahydronaphtinolin u
Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100°, bildet glä
zende, fast weiſse Blättchen vom Schmelzp. 114° und ist
den organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich.
$\Delta^N N'$-Acetyltetrahydro-α-naphtinolin, $C_{18}H_{16}ON_2$, krystallisirt a
verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 240°. — *Dibro
tetrahydronaphtinolin*, $C_{16}H_{12}N_2Br_2$, krystallisirt aus Eisessig
tief bräunlichgelben, derben Nadeln mit 3 Mol. Krystalless
säure. Die essigsäurefreie Verbindung schmilzt bei 244° u
ist in den meisten organischen Solventien schwer löslich.
$\Delta_1^N\gamma'$-Dihydro-α-naphtinolin, $C_{16}H_{12}N_2$, bildet sich beim Erhitz
des Tetrahydronaphtinolins mit Quecksilberoxydacetat in Eises
lösung am Rückfluſskühler. Es krystallisirt aus Alkohol in glä
zenden, voluminösen, fast weiſsen Blättchen vom Schmelzp. 20
Sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol u
Aether, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin. Das Clorhydr
bildet orangegelbe Kryställchen vom Schmelzp. 230°, das Pikr
weiche, gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 241°, das Platinchlori
doppelsalz ist schwer löslich, das Goldchloriddoppelsalz bild

tiefrothe Nädelchen, das Quecksilberchloriddoppelsalz gelbe Nadeln. *$\Delta^{N}\gamma'N'$-Acetyldihydro-α-naphtinolin*, $C_{18}H_{14}ON_2$, bildet weiſse Kryställchen vom Schmelzp. 174°. — *Hexahydro-α-naphtinolin*, $C_{16}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Reduction des Tetrahydronaphtinolins mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung. Lange, schneeweiſse Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 128°. Leicht löslich in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Die freie Base sowohl als ihre Salze sind leicht oxydable, ziemlich zersetzliche Körper. Das Tetrahydronaphtinolin liefert bei der Zinkstaubdestillation das Dihydronaphtinolin vom Schmelzp. 201°. *Min.*

Isochinolingruppe.

Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt. Ueber eine eigenthümliche Synthese des Isochinolins[1]. — Durch Erhitzen von Zimmtaldoxim mit Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade entsteht neben nichtbasischen Körpern (Zimmtsäurenitril) *Isochinolin.* Wahrscheinlich findet bei dieser Reaction zunächst ein Platzwechsel statt zwischen der Phenylvinylgruppe ($C_6H_5.CH:CH$) und dem Hydroxylradical; dann folgt der Austritt der Elemente des Wassers:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH:CH.CH \\ \vdots \\ HO\text{———}N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HO\text{———}CH \\ \vdots \\ C_6H_5.CH:CH.N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_4\text{——}CH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH:CH.N \end{array} + H_2O.$$

Die Ausbeute an Isochinolin ist dieselbe, gleichviel, ob man Syn- oder Antioxim anhydrisirt, sie beträgt nicht mehr als etwa 2 Proc. des verwendeten Aldoxims. Die Versuche zur Ueberführung des Zimmtaldehydrazons in Chinolin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° oder durch Einwirkung von trockenem HCl-Gas auf das geschmolzene Hydrazon gaben sehr geringe Ausbeute. *Min.*

Carl Goldschmidt. Isochinolinsynthese[2]. — Verfasser hat mit Bamberger durch Anhydrisiren von Zimmtaldoxim Isochinolin in einer Ausbeute von nur 2 Proc. bereitet. Durch Mischen des Aldoxims mit Phosphorpentoxyd und ganz trockener Infusorienerde und Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Ausbeute auf 10 Proc. gesteigert. *Min.*

C. Pomeranz. Synthese des Isochinolins und seiner Derivate[3]. — Zur Darstellung des Isochinolins aus Benzylidenamidoacetal (aus Benzaldehyd und Amidoacetal) wird dieser Körper mit

---

[1] Ber. 27, 1954—1957. — [2] Daselbst, S. 2795. — [3] Monatsh. Chem 299—306; vgl. JB. f. 1893, S. 1830.

2 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung allmählich vermischt; die Lösung läfst man in 3 Thle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure unter Umrühren einfliefsen. Durch Wasserdampfdestillation des sauren und dann des alkalischen Reactionsproductes erhält man das *Isochinolin* vom Siedep. 240 bis 241° in einer Ausbeute von 50 Proc. Das primäre Sulfat, $C_9H_7N.H_2SO_4$, schmilzt bei 206°, das Jodäthylat bei 147°. — Acetophenon condensirt sich nicht mit Amidoacetal; durch Erhitzen eines Gemenges beider Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure über freier Flamme bis zum Schäumen erhält man das *α-Methylisochinolin*, $C_{10}H_9N$, eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit vom Siedepunkt 248°. Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_9N)_2PtCl_6 + 4H_2O$, bildet hellrothe Prismen und schmilzt wasserfrei bei 210°. Das primäre Sulfat, $(C_{10}H_9N)H_2SO_4$, bildet flache, farblose Prismen vom Schmelzp. 246 bis 247°. Das Dichromat, $(C_{10}H_{10}N)_2Cr_2O_7$, krystallisirt in gelbrothen Prismen und zersetzt sich bei 145°. *Min.*

F. Damerow. Synthese des 3-Aethylisochinolins[1]. — Auf Veranlassung Gabriel's hat Verfasser die Synthese des 3-Aethylisochinolins unter Anwendung von Propionsäureanhydrid und o-Cyanbenzylcyanid ausgeführt. Beim Erhitzen von o-Cyanbenzylcyanid mit trockenem propionsauren Natron und Propionsäureanhydrid auf 150° entsteht als Hauptproduct *ψ-Dipropionyl-o-cyanbenzylcyanid*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(C_2H_5).O.CO.C_2H_5$, welches aus Essigäther in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 135,5° krystallisirt. Der Körper ist löslich in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Benzol, Eisessig, Essigäther, Aceton, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin. Beim Behandeln mit Alkali liefert er *3-4-Aethylcyanisocarbostyril*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(CN):C.C_2H_5\\ \qquad\qquad\quad\vdots\\ CO\text{——}NH,\end{array}\right.$$

rhombische, schwach hellbraune Täfelchen vom Schmelzp. 261 bis 262°, die schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, sehr wenig in Methyl- und Aethylalkohol, leicht löslich in Eisessig sind. Durch Behandeln des Körpers mit Jodmethyl und alkoholischem Kali erhält man *2-3-4-Methyläthylcyanisocarbostyril*, $C_{13}H_{12}ON_2$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136° krystallisirt. *3-Aethylisocarbostyril*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH:C.C_2H_5\\ \qquad\quad\vdots\\ CO.NH,\end{array}\right.$$

---

[1] Ber. 27, 2232—2243.

entsteht aus Aethylcyanisocarbostyril beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung der Cyangruppe. Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, flachen, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzp. 140 bis 141° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Durch Abspaltung der Cyangruppe aus Methyläthylcyanisocarbostyril entsteht *2-3-Methyläthylisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}ON$, das aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 113,5° krystallisirt. — *1-3-Chloräthylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH : C . C_2H_5\\ CCl : N,\end{array}\right.$$

bildet sich beim Erhitzen von 3-Aethylisocarbostyril mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 288°, die in der Kälte zu Nadeln vom Schmelzp. 24° erstarrt. Schwach basisch. Das *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_7N_4Cl$, citronengelbe, prismatische Krystalle, schmilzt bei 113 bis 114°, das *Chloroplatinat* $(C_{11}H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, fleischfarbene Nädelchen, bei 290 bis 300°, das *Golddoppelsalz*, $(C_{11}H_{10}NCl.HCl)AuCl_3$, goldgelbe Nädelchen, bei 160 bis 161°. — *3-Aethylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH : C . C_2H_5\\ CH : N,\end{array}\right.$$

bildet sich durch Reduction des Chloräthylisochinolins mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure oder durch Reduction des 3-Aethylisocarbostyrils mit Zinkstaub. Farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum vom Schmelzp. 255 bis 256°. Das Pikrat, gelbe, rhombische Tafeln, schmilzt bei 171 bis 172°, das Chloroplatinat, fleischfarbene Nadeln, bei 180°, das Golddoppelsalz, hellgelbe Nadeln, bei 115 bis 117°. *1-3-Methoxyäthylisochinolin*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH{=\!=\!=}C . C_2H_5\\ C(OCH_3) : N,\end{array}\right.$$

bildet sich durch Erhitzen von 1-3-Chloräthylisochinolin mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium auf 100°. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 266 bis 267°. Das Pikrat bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 129°; das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, fleischfarbene Nadeln, zersetzt sich bei 167°, ohne zu schmelzen. *1-3-Aethoxyäthylisochinolin*, $C_{13}H_{15}ON$, siedet bei 274°, sein Pikrat bildet citronengelbe Prismen vom Schmelzp. 148°, das Chlorplatinat, fleischfarbene Nädelchen, zersetzt sich bei 176°. Zur Bereitung von *1-3-Phenoxyäthylisochinolin*, $C_{17}H_{15}ON$, werden 0,5 g Natrium in

8 g Phenol gelöst und mit 1 g Chloräthylisochinolin auf 140 bis 150° erhitzt. Braunes, dickflüssiges Oel, das bei —10° noch nicht erstarrt. Das Pikrat, $C_{23}H_{18}O_8N_4$, ist ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 135 bis 136°. *1-Bromphenoxy-3-äthylisochinolin*, $C_{17}H_{14}ONBr$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 58 bis 59°. — Beim Behandeln von rohem Isodipropionyl-o-cyanbenzylcyanid mit Alkali erhält man als Nebenproduct ein Gemisch von *dimolekularem Cyanbenzylcyanid*, $(C_9H_6N_2)_2$, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 260 bis 261°, und *o-α-Dicyan-β-äthoxybutenylbenzol*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(C_2H_5).O.C_2H_5$, welches aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 58° krystallisirt. Wird die Isodipropionylverbindung mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol behandelt, so entsteht *o-α-Dicyan-β-methoxybutenylbenzol*, $CN.C_6H_4.C(CN):C(C_2H_5).OC_2H_5$, farblose, rhombische Täfelchen, vom Schmelzp. 66 bis 67°.

Min.

Paul Fritsch in Marburg, Hessen. Verfahren zur Darstellung von Isochinolinderivaten. D. R.-P. Nr. 73700 vom 14. Februar 1893[1]). — Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, dafs die 1.2-Ketolester (1.2-Ketole = Ketonalkohole der Formel $HO-\dot{C}H-\dot{C}O$) derjenigen Benzoësäuren, welche in beiden Metastellungen zur Carboxylgruppe Hydroxyl- oder Alkyloxylgruppen enthalten (z. B. s-Dioxybenzoëacetol, s-Diäthoxybenzoëacetol, s-Dioxybenzoëbenzoylcarbinol, Gallacetol), durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln sich zu Isocumarinderivaten condensiren lassen: $C_6H_5.CO.O.\dot{C}H.\dot{C}O = H_2O + \underline{C_6H_4.CO.O.\dot{C}:\dot{C}}$. So erhält man aus s-Dioxybenzoëacetol, s-Diäthoxybenzoëacetol, s-Dioxybenzoëbenzoylcarbinol und Gallacetol bezw. *β-2-4-Dioxy-4-Methylisocumarin* (Schmelzp. 258°), *β-2,4-Diäthoxy-4-methylisocumarin* (Schmelzp. 131°), *β-2,4-Dioxy-4-phenylisocumarin* (Schmelzp. 268°) und *β-2,3,4-Trioxy-4-methylisocumarin* (Schmelzp. 293°). Durch Erhitzen mit Ammoniak gehen diese Isocumarinderivate in Isochinolin-(Isochinolon-)derivate über: $\underline{C_6H_4.CO.O.\dot{C}:\dot{C}} + NH_3 = \underline{C_6H_4.CO.NH.\dot{C}:\dot{C}} + H_2O$. Die den genannten Isocumarinderivaten entsprechenden Isochinoline schmelzen beziehentlich über 300°, bei 218°, über 300°, über 300°.

Min.

Eug. Bamberger u. William Frew. Synthese des Isocumarins und einiger Abkömmlinge des Isochinolins[2]). (IV. Mit-

[1]) Patentbl. 15, 263; vgl. JB. f. 1893, S. 1831. — [2]) Ber. 27, 198—212.

theilung über β-Naphtochinon.) — Bamberger u. Kitschelt[1]) haben gezeigt, dafs Isocumarincarbonsäure schon bei Berührung mit kalter, verdünnter Ammoniaklösung in Isocarbostyrilcarbonsäure übergeht. Vielleicht findet bei dieser Reaction eine vorübergehende Ringöffnung statt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-O\\ \cdot\\ CH:C.CO_2H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\quad NH_2\\ \cdot\\ CH\ :\ C.CO_2H\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\ \cdot\\ CH:C.CO_2H.\end{matrix}\right.$$

Um diese Erklärung experimentell zu begründen, wendeten Verfasser an Stelle von Ammoniak secundäre Basen an, in der Erwartung, dafs dann das Zwischenproduct

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ \qquad NR_1R_2\\ CH:C.COOH\end{matrix}\right.$$

als solches fixirbar sein müfste. Allein secundäre Basen wirken auf Isocumarincarbonsäure überhaupt nicht ein. Primäre Basen dagegen reagiren analog dem Ammoniak unter Bildung von alkylsubstituirten Isocarbostyrilcarbonsäuren:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NX\\ \cdot\\ CH:C.COOH,\end{matrix}\right.$$

aus welchen durch Kohlendioxydabspaltung die entsprechenden Isocarbostyrile hergestellt werden können. — *2-Phenylisocarbostyrilcarbonsäure*, $C_{16}H_{11}O_3N$, entsteht durch Kochen der Isocumarincarbonsäure mit Anilin und krystallisirt aus verdünntem, heifsem Alkohol in glänzenden, kurzen, gelblichen Prismen. Schmelzp. 265°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Aether und kochendem Wasser. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{10}O_3NAg$, bildet glänzende, durchsichtige Nadeln. Bei der Zinkstaubdestillation liefert die Säure Isochinolin. Beim Erhitzen der Säure auf 265° entsteht *2-Phenylisocarbostyril*, $C_{15}H_{11}ON$, welches aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 117,5° krystallisirt. Sehr leicht in Alkohol, wenig in Benzol, Aether und Wasser löslich. — *2-Aethylisocarbostyrilcarbonsäure*, $C_{12}H_{11}O_3N$, wird durch Erhitzen der Isocumarincarbonsäure mit wässeriger Aethylaminlösung (33 Proc.) auf 110° erhalten und bildet kleine, gelbliche Prismen vom Schmelzp. 202°; das Silbersalz, $C_{12}H_{10}O_3NAg$, krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt entsteht *2-Aethylisocarbostyril*, $C_{11}H_{11}ON$, welches ein strohgelbes

[1]) Ber. 25, 888 u. 1138; JB. f. 1892, S. 1650.

Oel bildet. Siedep. 310 bis 311° bei 721 mm Druck, 240° b(120 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig i Wasser. Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 136°. — *2-Methyl isocarbostyrilcarbonsäure*, $C_{11}H_9O_3N$, bildet weifse, glänzende, klein Prismen vom Schmelzp. 238°; das Silbersalz krystallisirt au Wasser in Nadeln. Das *2-Methylisocarbostyril*, $C_{10}H_9ON$, siede bei 314 bis 315° und krystallisirt aus Ligroin in weifsen Täfel chen vom Schmelzp. 40°. Identisch mit der von Fernau au Isochinolin erhaltenen Verbindung. Aus Methylisocarbostyril un Brom in Chloroformlösung entsteht ein unbeständiges *Dibromid* $C_{10}H_9ONBr_2$, vom Schmelzp. 120°, welches beim Kochen mi Wasser *Monobrommethylisocarbostyril*, $C_{10}H_8ONBr$, Nadeln au Alkohol, Schmelzp. 132°, liefert. — Beim Erhitzen der Isocumarin carbonsäure oder der Oxydihydroisocumarincarbonsäure entsteh in geringen Mengen *Isocumarin*:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O \\ \quad\quad \vdots \\ CH:CH,\end{cases}$$

In reichlicher Menge erhält man diesen Körper durch trocken Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber. Isocumarin kry stallisirt aus Benzol in glänzenden Tafeln. Schmelzp. 47°. Siede 285 bis 286°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organische Solventien. Liefert ein *Dibromid*, $C_9H_6O_2Br_2$, welches mikro skopische Pyramiden vom Schmelzp. 135° bildet. Beim Erhitze von Isocumarin mit Ammoniak entsteht Isocarbostyril (Schmelz 209°). Beim Behandeln von Isocumarin mit Alkalien erhält ma *Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure*, $COOH.C_6H_4.CH:CH.O.CH:CH.C_6H_4.COOH$, welche aus verdünntem Alkohol in Nädelchen, au Alkohol-Benzol in Tafeln krystallisirt. Schmelzp. 183 bis 184 Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Löslich i Alkalien und in Alkalicarbonaten mit citronengelber Farbe. Salze $C_{18}H_{12}O_5Ag_2$, $C_{18}H_{12}O_5Cu$, $C_{18}H_{12}O_5Pb$. Durch Erhitzen der Säur mit verdünnter Salzsäure auf 150 bis 160° entsteht *Anhydro-o oxyvinylbenzoësäureanhydrid*, $OC.C_6H_4.CH:CH.O.CH:CH.C_6H_4.CO$ (beide CO-Gruppen durch O verbunden),

welches aus Alkohol in Büscheln weifser Nädelchen krystallisir Schmelzp. 234 bis 235°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform Benzol und Eisessig auch in der Hitze. Das *Imid der Anhydro o-oxyvinylbenzoësäure*, $C_{18}H_{12}O_3:NH$, entsteht durch Erhitzen de Anhydrids mit alkoholischem Ammoniak auf 170°, krystallisir aus Alkohol in gelblich-weifsen Nadeln und schmilzt bei 285 Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leich

löslich in Eisessig. Das Silbersalz ist ein citronengelber Niederschlag. Bei der Oxydation der Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure entsteht nur Phtalsäure, bei der Einwirkung schmelzenden Kalis bildet sich eine Säure $C_{14}H_{10}(CO_2H)_2$, welche in Alkohol leicht löslich ist und auf Wasserzusatz in mikroskopischen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 189° auskrystallisirt. Die Säure reducirt ammoniakalische Silber-, nicht aber Fehling'sche Lösung. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{10}(COOAg)_2$, ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der *Diäthylester*, $C_{14}H_{10}(CO_2C_2H_5)_2$, bildet ein dickflüssiges Oel. *Min.*

Berthold Jeiteles. Ueber ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins [1]). — *Isochinolincyanid*, $C_9H_6N.CN$, bildet sich durch Destillation des isochinolinsulfosauren Natriums mit gelbem Blutlaugensalz im Wasserstoffstrome. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 134°; löslich in Säuren unter Salzbildung. Das Chlorhydrat und das Chlorplatinat, $(C_9H_6N.CN.HCl)_2.PtCl_4$, bilden gelbe Nadeln. Durch Erhitzen des Cyanids mit rauchender Salzsäure im Rohre auf 150 bis 160° bildet sich das *Chlorhydrat der Isochinolinmonocarbonsäure*, $C_9H_6NCOOH.HCl$, weifse Nadeln; das Platindoppelsalz, $(C_9H_6NCO_2H.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in gelben Nadeln. Die freie *Isochinolincarbonsäure*, $C_9H_6NCO_2H$, aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak abgeschieden, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp. 272° und ist in heifsem Wasser schwer löslich. Das *Nitrat* krystallisirt aus heifsem Wasser mit 1 Mol. H_2O in grofsen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 218 bis 220° unter Zersetzung. Die *Pikrinsäureverbindung* bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 212 bis 213°, das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_6O_2N)_2Cu$, ist ein blauer, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Durch Oxydation der Isochinolincarbonsäure mit Kaliumpermanganat entsteht Hemimellithsäure; hieraus folgt, dafs die Carboxylgruppe in den Benzolkern, und zwar entweder in o- oder ana-Stellung zum Stickstoffatom eingetreten ist. Bei anderen Oxydationen in neutraler Lösung bei 60 bis 80° wurde Phtalimidcarbonsäure und Cinchomeronsäure erhalten. *Min.*

Ad. Claus. Ueber die Alkylatderivate des Isochinolins [2]). — Die bei der Umsetzung der Monoalkylate der Chinaalkaloide gemachten Erfahrungen führen zu dem Schlufs, dafs in diesen

[1]) Monatsh. Chem. 15, 807—820. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 295—307; vgl. JB. f. 1893, S. 1832 f.

Alkaloiden dasjenige Stickstoffatom, an welchem die Addition des ersten Halogenalkylmoleküls erfolgt (I. Stickstoffatom) in seiner Function und also dem Wesen seiner Bindung nach mit dem Stickstoffatom des Isochinolins vollständig übereinstimmt. Durch Verseifung der Monoalkylate der Chinaalkaloide und des Isochinolins entstehen wieder tertiäre Basen, deren Salze mit den Alkylaten nicht identisch sind. Dieses erklärt sich nach Verfasser dadurch, dafs der zweiwerthige Methylenrest, der bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat entsteht, sich in den stickstoffhaltigen Ring zwischen Stickstoff und Kohlenstoff an Stelle ihrer directen centralen Bindung einschiebt:

$C_9H_7N \cdot CH_3J$ — HJ = $C_9H_6N(CH_2)$

Das in der so entstehenden Alkylidenbase befindliche Stickstoffatom hat den Charakter eines dreiwerthigen, in allen seinen drei Valenzen mit Kohlenstoff in ringförmiger Bindung befindlichen Stickstoffatoms behalten. Deshalb addiren dieselben, ebenso wie die Muttersubstanz, Halogenalkyl, und läfst sich durch Verseifung der so gebildeten Halogenalkylate mit Alkalien die Einschiebung eines zweiten Alkylidenrestes von dem Stickstoffatom aus und damit die Bildung eines Sechsringes bewirken:

$C_9H_6N(CH_2) \cdot CH_3J$ — HJ = $C_9H_6N(CH_2)(CH_2)$

Diese neuen Verbindungen nennt Verfasser Bisalkylidenbasen zum Unterschied von den Dialkylidenverbindungen, welche aus den Dialkylaten der Chinaalkaloide mittelst Kali oder Ammoniak entstehen, und die beiden Alkylidenreste auf die beiden Stickstoffatome der zweiwerthigen Chinabasen vertheilt enthalten. Für alle vier Chinaalkaloide ist es dem Verfasser gelungen, bis zu dem Product der dritten Additionsphase, d. h. bis zu den Halogen-

alkylaten der Bisalkylidenderivate zu gelangen, welche unter der forcirten Einwirkung des Alkalis eine tiefer gehende Zersetzung unter Entwickelung flüchtiger, intensiv riechender Basen (Trialkylamine?) erleiden. Auch das Isochinolin entwickelt beim Erhitzen mit Jodmethyl und Kali im Rohre solche flüchtigen Basen von fischähnlichem Geruch, während das Chinolin unter den gleichen oder ähnlichen Umständen keine Spur von derartigen flüchtigen Alkylaminbasen entstehen läfst. — Das *Methylenisochinolin* wurde von Neuem dargestellt und immer als ein dickflüssiges, röthlichgelbes Oel erhalten. *Isochinolinmethylbichromat*, $(C_9H_7NCH_3)_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Schüppchen und Blättchen und zersetzt sich über 218°. *Methylenisochinolinjodmethylat*, $C_9H_7(CH_2)N(CH_3)J$, wird durch Versetzen der ätherischen Lösung von Methylenisochinolin mit Jodmethyl erhalten und bildet eine rothe bis braune, unkrystallinische, zerfliefsliche Masse. Das *Bichromatmethylat* des Methylenisochinolins ist ein harziger, brauner Körper, das *Methylenisochinolinmethylchloroplatinat*, $[C_9H_7(CH_2)NCH_3Cl]_2PtCl_4$, ein krystallinisches, gelbes Pulver. *Bismethylenisochinolin*, $C_9H_7(CH_2)(CH_2)N$, entsteht durch Verseifung des Methylenisochinolinjodmethylats mit Kalilauge und bildet ein braunes, in Wasser unlösliches, dickes Oel. Es besitzt ein gröfseres Additionsvermögen als das Monomethylenisochinolin; das Jodmethylat ist ein röthlichgelber, in Fliefspapier ölartig sich einsaugender Niederschlag, welcher mit Kalilauge sofort einen penetranten, an Häringslake erinnernden Geruch entwickelt. *Min.*

Oxazine und Thiazine.

C. Paal und L. Vanvolxem. Ueber die Constitution der Söderbaum-Widman'schen Phendihydroaci- und Thiomiazine [1]). — Aus dem o-Amidobenzylalkohol erhielten Söderbaum und Widman [2]) eine Reihe von Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter H_2O-Abspaltung in ringförmig constituirte Verbindungen übergehen. Letztere wurden von den genannten Autoren als Keto- bezw. Thiochinazoline (Phendihydroaci- und Thiomiazine nach Widman's Nomenclatur) aufgefafst.

---

[1]) Ber. 27, 2413—2427. — [2]) Ber. 22, 1665 u. 2933; JB. f. 1889, S. 1363 ff.

NH, CO, C_6H_4, N . R, CH_2	NH, CS, C_6H_4, N . R, CH_2
Ketochinazoline	Thiochinazoline.

Gleiche Formeln müssen den von Busch[1]) durch Einwirkung vo Carbonylchlorid bezw. Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylami und seine Homologen dargestellten Verbindungen zukommen. Di entsprechenden Verbindungen sind aber keineswegs identiscl und dafs sie auch nicht im Verhältnifs der Tautomerie zu ein ander stehen, geht aus der Unmöglichkeit, sie in einander übe zuführen, und der Verschiedenheit ihres chemischen Verhalten hervor. Die Verbindungen von Söderbaum und Widman zeige basische Eigenschaften und liefern beständige Salze und Doppel salze. Im Gegensatz dazu zeigt das Phenylketotetrahydrochin azolin von Busch keine basischen Eigenschaften. Die Phenylbas von Söderbaum und Widman wird durch Reductionsmitt quantitativ in Anilin und o-Toluidin gespalten, die correspon dirende Verbindung von Busch dagegen nicht verändert. Da Benzophenyldihydroacimiazin liefert beim Erhitzen mit Acetyl oder Benzoylchlorid gut krystallisirende Additionsproducte, welch durch Wasser nicht dissociirt werden. Das Ketochinazolin wir von Acetyl- und Benzoylchlorid nicht angegriffen. Das Miazin derivat verbindet sich mit Essig- und Benzoësäureanhydrid z noch nicht näher untersuchten Additionsproducten, das Busch sche Chinazolinderivat bleibt unverändert. Letztere Substan wird von alkoholischem Ammoniak bei 200° nicht angegriffen, di Base von Söderbaum und Widman dagegen in amorphe Pr ducte verwandelt. Das Ketochinazolin kann mit Anilin ode Toluidin beliebig lange, ohne Veränderung zu erleiden, gekocl werden. Die Söderbaum-Widman'sche Base geht beim Koche mit Anilin in das Phenylketotetrahydrochinazolin (Busch) un Diphenylharnstoff, beim Erhitzen mit p-Toluidin in p-Tolylket tetrahydrochinazolin (Busch) und a-b-p-Ditolylharnstoff übe Aehnliche Unterschiede ergeben sich bei den beiden phenylirte Thioverbindungen. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Söderbaum Widman'schen Verbindungen nicht wohl Keto- bezw. Thiochi azoline sein können, sie sind vielmehr als Derivate des *Cumazo* bezw. eines Schwefel statt Sauerstoff enthaltenden Cumazo

[1]) Ber. 25, 2853; JB. f. 1892, S. 1244.

aufzufassen. Ihre Entstehung aus den Harnstoffen und Thioharnstoffen des o-Amidobenzylalkohols wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH.C:N.R \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH(SH) \\ CH_2.OH\end{array}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH.C:N.R \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O(S) \\ CH_2\diagup\end{array}\right. + H_2O.$$

Verbindungen: Das *Chlorhydrat des Phenylimidocumazons* (Benzophenyldihydroacimiazins von Söderbaum und Widman) krystallisirt aus Alkohol-Aether in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 102°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das *Additionsproduct* aus *Phenylimidocumazon* und *Acetylchlorid*, $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 119° und wird erst bei langem Erwärmen mit Sodalösung vollständig zersetzt. Das *Benzoylchloridadditionsproduct*, $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 117°, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether lösen. *Min.*

S. Gabriel und Theodor Posner. Zur Kenntnifs der halogenisirten Amine [1]. — Zur Darstellung von o-Amidobenzylchlorid und -bromid (ω-Chlor- und ω-Brom-o-toluidin) wird zunächst o-Nitrobenzylalkohol durch Reduction mit Salzsäure und Zinkblech in o-Amidobenzylalkohol übergeführt. Erhitzt man o-Amidobenzylalkohol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100°, so erhält man das *Bromhydrat des o-Amidobenzylbromids*, $BrCH_2.C_6H_4.NH_2.HBr$. Mit rauchender Salzsäure erhält man das *Chlorhydrat des o-Amidobenzylchlorids*, $C_7H_9NCl_2$. Aus diesen Salzen haben sich weder die freien halogenisirten Basen, noch irgend ein anderes Salz derselben bereiten lassen. Mit fixen Alkalien oder Ammoniak erhält man eine amorphe Base, welche in ihren Eigenschaften mit dem o-Benzylenimid, $(C_7H_7N)_x$, übereinstimmt. Durch Erhitzen von o-Amidobenzylbromid-bromhydrat und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht das *Bromhydrat des μ-Methylphenpentoxazols*, $C_9H_{10}ONBr$, ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 170 bis 172°. Das freie *μ-Methylphenpentoxazol*,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_2.O \\ N{=\!=}C.CH_3\end{array}\right.,$$

[1] Ber. 27, 3509—3525.

ist ein gelbliches Oel, welches beim Kochen mit Wasser verhar während ein kleiner Theil mit dem Dampf entweicht. Es d stillirt gegen 230° unter Zersetzung und liefert ein Pikr $C_{15}H_{12}O_8N_4$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 146 bis 149°. Blei eine wässerige Lösung des Methylphenpentoxazolbromhydrats üb Nacht stehen, so entsteht durch Aufnahme von Wasser das Bro hydrat des von Söderbaum und Widman [1]) entdeckten o-Amid benzylacetats, $C_9H_{11}O_2N.HBr$, aus welchem das betreffende Pikr $C_{15}H_{14}O_9N_4$, Prismen vom Schmelzp. 99,5°, erhalten wird.

μ-Methylphenpenthiazol,

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2.S}_{N{=\!=}C.CH_3}$$

entsteht durch Erhitzen von Methylphenpentoxazolbromhydrat n Phosphorpentasulfid auf 130 bis 140°. Krystallisirt aus Ligro in derben, gelblichen Säulen. Schmelzp. 45 bis 46°. Siede 265 bis 267°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Alkoh und Aether. Andere Darstellungsweisen des Methylphenpentl azols. 1. Aus o-Amidobenzylchlorid-chlorhydrat durch Erhitz mit Essigsäureanhydrid, Abdestilliren des überschüssigen A hydrids auf dem Wasserbade und Erhitzen des Rückstandes n Phosphorpentasulfid. 2. Direct aus o-Amidobenzylalkohol dur Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Bildung von Diacetyl-o-amid benzylalkohol vom Schmelzp. 91°) und dann mit Phosphorpent sulfid. 3. Aus Acetamido-o-benzylalkohol vom Schmelzp. 114° u Schwefelphosphor (schlechte Ausbeute). 4. Aus Amidobenz chlorid-chlorhydrat und Thiacetamid durch Erhitzen auf 10 *Salze.* Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, bildet orangegel Nadeln, das Bichromat, $(C_9H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$, bildet rothgelbe N deln, das Pikrat (Schuppen) schmilzt bei 178°. Durch Erhitz des Methylphenpenthiazols mit rauchender Salzsäure auf 18 entsteht *o-Amidobenzylsulfid*, $C_{14}H_{16}N_2S$, vom Schmelzp. 79 b 81°, identisch mit dem von Jahoda [2]) durch Reduction v o-Nitrobenzylsulfid dargestellten Körper. Die *Acetylverbindu des o-Amidobenzylsulfids*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S$, bildet weiße Nadeln vo Schmelzp. 209° und liefert beim Behandeln mit Phosphorpent chlorid das Methylphenpenthiazol. Das *Formamido-o-Benzylsulf* $C_{16}H_{16}O_2N_2S$, bildet schneeweiße Nädelchen vom Schmelzp. 16 — Aus o-Amidobenzylbromidbromhydrat und Propionsäureanhydr erhält man *μ-Aethylphenpentoxazol*, $C_{10}H_{11}ON$ (Oel), welches e

[1]) Ber. 22, 1667; vgl. Ber. 25, 2964; JB. f. 1889, S. 1363 f.; f. 18 S. 1482 f. — [2]) JB. f. 1890, S. 1156.

Pikrat, $C_{16}H_{14}O_8N_4$, vom Schmelzp. 138 bis 139° liefert. — *o-Benzamidobenzylchlorid*, $CH_2Cl.C_6H_4.NH.COC_6H_5$, entsteht aus o-Amidobenzylchloridchlorhydrat und Benzoylchlorid und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°. Es liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid *μ-Phenylphenpenthiazol*, $C_{14}H_{11}NS$, welches aus Methylalkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 55 bis 58° krystallisirt und ein Prikrat vom Schmelzp. 176 bis 177° bildet. Dieselbe Base entsteht aus Amidobenzylbromid-bromhydrat und Thiobenzamid bei 160°. — *o-Benzamidobenzylanilin*, $C_6H_5NH CH_2.C_6H_4.NH.COC_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von o-Benzamidobenzylchlorid mit Anilin auf dem Wasserbade und bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 113 bis 114°. Es ist isomer mit der Base, welche bei der Reduction des o-Nitrobenzylbenzanilids entsteht und von Söderbaum und Widman als o-Amidobenzylbenzanilid (nach Verfassern vom Schmelzp. 119°), $C_{20}H_{18}ON_2$, erkannt wurde. *Min.*

C. Paal und O. Commerell. Ueber das Thiocumazon und seine Umwandlung in Thiochinazoline [1]). — Das von Paal und Laudenheimer [2]) durch Erhitzen des o-Amidobenzylalkohols mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Thiocumazon liefert durch Einwirkung primärer Basen unter Ersetzung des Sauerstoffs durch den Rest N.R Tetrahydrothiochinazoline nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CS \\ \quad\;\cdot \\ CH_2.O\end{cases} + NH_2.R = H_2O + C_6H_4\begin{cases}NH.CS \\ \quad\;\cdot \\ CH_2.N.R.\end{cases}$$

Das *Thiocumazon* wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand in Alkohol löst und mit alkoholischem Kali versetzt, wobei sich glänzende Blätter des schwer löslichen Kaliumsalzes des Thiocumazons ausscheiden. Das Salz wird nach dem Waschen mit Alkohol-Aether in Wasser gelöst und das Thiocumazon durch verdünnte Essigsäure gefällt. Das Thiocumazon ist in Mineralsäuren unlöslich; bei der Reduction mit Natrium und Alkohol wird es vollständig in o-Toluidin übergeführt. Beim Kochen mit Anilin entsteht das *3(n)-Phenyltetrahydro-2-thiochinazolin*:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CS \\ \quad\;\cdot \\ CH_2.N.C_6H_5,\end{cases}$$

vom Schmelzp. 260°. Aus Thiocumazon und o-Toluidin erhält man *o-Tolyltetrahydrothiochinazolin*, $C_{15}H_{14}N_2S$, welches aus Essig-

[1]) Ber. 27, 1866—1870. — [2]) JB. f. 1892, S. 1483 ff.

säure und Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzp. 206° krystallisirt. Das *p-Tolyltetrahydrothiochinazolin*, $C_{15}H_{14}N_2S$, aus p-Toluidin und Thiocumazon, krystallisirt in gelblichen Blättchen vom Schmelzp. 242°. *Min.*

Ch. Lauth. Ueber Abkömmlinge aus der Reihe der Oxazine und der Eurhodine [1]. — Bekanntlich entsteht, wenn man das sulfonirte Mercaptan des Amidodimethylanilins bei Anwesenheit von Dimethylanilin oxydirt, das sog. Methylenblau. Verfasser hat nun an Stelle von Dimethylanilin Diäthyl- oder Dimethyl-m-amidophenol reagiren lassen, um eventuell zu einem hydroxylirten Methylenblau zu kommen, oder, falls diese Umsetzung nicht eintreten sollte, die relative Stabilität der beiden Gruppen $(S.SO_3H)$ und (OH) zu studiren. Zu diesem Zwecke reducirt Verfasser Nitrosodimethylanilin, mercaptanisirt das Reductionsproduct mit Natriumbisulfit, Bichromat und Soda, bringt dann das Mercaptan zu Dimethylamidophenol, das in Essigsäure oder Salzsäure gelöst ist, und oxydirt dann unter Zusatz von Bichromat und Soda in der Wärme. Der gebildete Niederschlag wird filtrirt, in Salzsäure gelöst, mit Kochsalz gefällt, wieder in Natriumcarbonat gelöst und dann mit Kochsalz und Chlorzink wieder gefällt. Der Farbstoff wird dann in kochendem Alkohol aufgenommen und durch Verdunsten der alkoholischen Lösung als blauvioletter Körper erhalten. Er ist schwefelfrei und ist ein *Oxazin* von der Formel:

$$C_{16}H_{18}N_3OCl = ClN(CH_3)_2C_6H_3{<}{\overset{O}{\underset{N}{}}}{>}C_6H_3N(CH_3)_2.$$

Da dieser Farbstoff schwefelfrei war, oxydirte Verfasser eine Mischung von Amidodimethylanilin und Diäthylamidophenol, erhielt hierbei in der Kälte eine blaue Substanz, die als *Indamin* von der Formel:

$$C_{16}H_{20}N_3OCl = ClN(CH_3)_2C_6H_4{-}N{-}C_6H_3(OH)N(CH_3)_2$$

zu betrachten ist. Ein Oxazin bildet sich nun wie folgt: Oxydirt man die Mischung von Mercaptan und Diäthylamidophenol, so entsteht erst ein thiosulfonirtes Indamin, beim Kochen mit Wasser wird die Gruppe (SSO_3H) eliminirt, während gleichzeitig der Hydroxylsauerstoff beide Kerne vereinigt:

$$ClN(CH_3)_2C_6H_3(S.SO_3H){-}N{-}C_6H_3(OH)N(C_2H_5)_2 + H_2O = H_2S + H_2SO_4$$
$$+ ClN(CH_3)_2C_6H_3{<}{\overset{O}{\underset{N}{}}}{>}C_6H_3N(C_2H_5)_2.$$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 325—328; Compt. rend. 118, 473—476.

Oxydirt man m-Amidodimethylanilin bei Gegenwart von p-Amidodimethylanilinmercaptansulfonsäure, so erhält man höchstwahrscheinlich ein *tetramethylirtes Eurhodin.*

$$(CH_3)_2NC_6H_3(NH_2)S.SO_3H + NH_2C_6H_4N(CH_3)_2 + O_2 = H_2S + H_2SO_4$$
$$+ H_2O + (CH_3)_2NC_6H_3\langle N_2 \rangle C_6H_3N(CH_3)_2.$$

Dasselbe wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz und Chlorzink als rothvioletter Körper gefällt und besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Eurhodine. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blauen, beizenfärbenden Oxazinfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 77120 vom 31. März 1893[1]). — Blaue, beizenfärbende Oxazinfarbstoffe erhält man, wenn man die Nitrosoverbindungen der alkylirten m-Oxyaniline bezw. m-Oxy-o-toluidine bei Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels auf $\alpha_1\beta_1$-Naphtohydrochinon, α_1-Amido-β_1-naphtol und β_1-Amido-α_1-naphtol bezw. deren Sulfosäuren einwirken läfst. Diese neuen Farbstoffe besitzen höchst wahrscheinlich folgende Constitution:

N
O
OH
O
N(CH₃)₂.

Die nicht sulfurirten Farbstoffe sind in Wasser äufserst schwer löslich. Geht man vom α_1-Amido-β_1-naphtol oder β_1-Amido-α_1-naphtol oder deren Sulfosäuren aus, so spaltet sich während der Reaction die Amidogruppe in Form von Ammoniak ab und wird durch Sauerstoff ersetzt. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen. D. R.-P. Nr. 77802 vom 31. März 1893[2]). — Nitrosoverbindungen der secundären oder tertiären aromatischen Amine werden mit α_1-Acetamido-β_2-naphtol bei Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Essigsäure, Alkohol u. s. w., so lange erwärmt, bis die Farbstoffbildung beendet ist. Durch Abspalten der Acetylgruppen aus den so gewonnenen acetylirten Farbstoffen, was in einfacher Weise durch Erhitzen mit Säuren, weniger gut mit Alkalien erfolgen kann, werden neue Farbstoffe erhalten, die mit den unter dem Namen Nilblau bekannten Producten nicht identisch zu sein

[1]) Patentbl. 15, 833. — [2]) Daselbst. S. 966.

scheinen. Die acetylirten Farbstoffe sind im Allgemeinen leicht löslich und erzeugen auf tannirter Baumwolle röthere Nüance als die nicht acetylirten. *Min.*

L. Durand, Huguenin u. Cie. in Hüningen i. E. Verfahr zur Darstellung von blauen Gallocyanin-Farbstoffen. D. R.-Nr. 76 937 vom 1. Februar 1893 [1]). — Wenn man Dimethyl- od Diäthylamidoazobenzol auf Gallaminsäure in Gegenwart geeignet Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol, Eisessig, Methylalkohol, l einer dem Siedepunkt dieser Lösungsmittel nahen Temperat einwirken läfst, so entstehen blaue Farbstoffe, welche wie d gebräuchlichen Gallocyanin-Farbstoffe eine grofse Affinität f Metallbeizen und ganz besonders für Chrombeizen besitzen, si jedoch von dem im Patent Nr. 48 996 beschriebenen Gallaminbl dadurch unterscheiden, dafs sie in Wasser leicht löslich sind u deshalb zum Gebrauch nicht in Bisulfitverbindungen übergefüh werden müssen. *Min.*

L. Durand, Huguenin u. Cie. in Hüningen i. E. Verfahr zur Darstellung blauer Farbstoffe der Gallocyaningruppe. D. R.-Nr. 77 452 vom 6. October 1893 [2]). — Phenole, Sulfosäur und Dialkyl-m-amidoderivate derselben gehen mit den Gall cyaninfarbstoffen Verbindungen ein, wenn man sie in geeignet Lösungsmitteln zusammenbringt und die Reaction event. dur Erwärmen zu Ende führt. In der Mehrzahl der Fälle bild sich dabei Leukokörper, schwach gefärbte Verbindungen, welc durch Oxydation in blaue bis blauviolette Farbstoffe übergehe von blauerer Nüance als das Ausgangsproduct. In Folge dies Eigenschaft können diese Condensationsproducte im Zeugdru verwendet werden, indem dieselben auf der Faser oxydirt werde Um den Farbstoffcharakter der oxydirten Condensationsproduc besser zur Geltung zu bringen, können dieselben in Sulfosäur übergeführt werden. Diese letztere Reaction ist natürlich nic mehr nöthig, wenn man von einer Phenolsulfosäure ausgegang ist, statt vom Phenol. Endlich kann auch das Condensation product des Phenols mit dem Gallocyaninfarbstoff zuerst in ei Sulfosäure übergeführt und diese letztere oxydirt werden. *Mi*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ve fahren zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser. D. R.-Nr. 73 112 [3]). — Die aus alkylirten Amidobenzhydrolen und g wissen Oxazinen entstehenden Farbstoffe [4]) bilden sich auch bei

---

[1]) Patentbl. 15, 788. — [2]) Daselbst, S. 900. — [3]) Daselbst, S. 197. [4]) Daselbst 14, 566; D. R.-P. Nr. 68 381.

Drucke selbst auf der Faser, wenn man der Druckpaste innige Gemische der beiden Componenten: der Hydrole und der Oxazine, in molekularen Verhältnissen zusetzt. *Sd.*

P. Cazeneuve. Ueber die Oxindophenolfarbstoffe, welche vom Gallanilid und vom Galloparatoluid abstammen[1]). — Seit Jahren kommt ein Farbstoff unter dem Namen *Gallusblau* oder *Tannin indigo* in den Handel, der durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallanilid gewonnen wird. Das aus Gallanilid und Nitrosodimethylanilin resultirende Reactionsproduct ist wasserunlöslich und wird nun durch weitere Behandlung mit Natriumbisulfit wasserlöslich gemacht. Verfasser hat nun dieses letztere Product analysirt und dafür die Formel $C_{21}H_{17}N_3O_7SClNa = SO_3Na.C_{21}H_{17}N_3O_4Cl$ ermittelt. Nach den Untersuchungen ist das zunächst gebildete wasserunlösliche Reactionsproduct von Nitrosodimethylanilin und Gallanilid ein chinonartiger Körper (Formel I), dessen beide Chinonsauerstoffatome durch das Natriumbisulfit hydrogenisirt werden, während andererseits eine Sulfonsäuregruppe eintritt (Formel II).

Formel I. [Strukturformel: Cl, H, $N(CH_3)_2$, H, H, N, O, $C_6H_5NH.OC$, O, H, O]

Formel II. [Strukturformel: Cl, H, $N(CH_3)_2$, H, H, N, O, $C_6H_5NH.OC$, OH, OH, SO_3Na]

Man kann auch den Körper von der Formel I wasserlöslich machen durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure. Als Farbpaste kommt das Ammoniumsalz in der Färberei zur Verwendung. *Tr.*

C. Paal und O. Commerell. Synthesen von Cumothiazonderivaten[2]). — Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylalkohol in alkoholischer Lösung entsteht nach Paal und Laudenheimer das Thiocumazol (I). Wird an Stelle des Alkohols alkoholisches Kali angewendet, so erhält man *Thiocumothiazon* (II), d. h. ein Thiocumazon, in welchem das Sauerstoffatom des Ringes durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Das Reactionsproduct wird in Form seines Kaliumsalzes erhalten. In einigen Fällen reagirt der neue Körper in der tautomeren Form III.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 85—87. — [2]) Ber. 27, 2427—2433.

I. C_6H_4 ⟨NH⟩ CS ⟨O⟩ CH_2 II. C_6H_4 ⟨NH⟩ CS ⟨S⟩ CH_2 III. C_6H_4 ⟨N⟩ C.SH ⟨S⟩ CH_2.

Das Thiocumothiazon krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 166°. Es ist unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren und Ligroin, mäfsig löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig und Essigäther. Liefert bei der Reduction mit Alkohol und Natrium quantitativ o-Toluidin. Das Kaliumsalz, $C_8H_6NS_2K$, krystallisirt aus Alkohol in Blättern oder Tafeln, das Natriumsalz bildet Nadeln. Der *Methyläther*, $C_9H_9NS_2$, wird aus Ligroin in derben Krystallen oder in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 73° erhalten. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen von Thiocumothiazon mit Anilin entsteht ein Gemenge von wenig *Phenylthiotetrahydrochinazolin* (IV) mit überwiegend *Phenylimidocumothiazon* (V). Das 3-(n)-Phenylthiotetrahydrochinazolin krystallisirt aus heifsem Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzp. 260° und besitzt keine basischen Eigenschaften.

IV. C_6H_4 ⟨NH⟩ CS ⟨N . C_6H_5⟩ CH_2 V. C_6H_4 ⟨NH⟩ C : N . C_6H_5 ⟨S⟩ CH_2.

Das basische Phenylimidocumothiazon krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 197° und ist identisch mit dem von Söderbaum und Widman[1]) als Benzophenyldihydrothiomiazin beschriebenen Körper. Zur Trennung der beiden Körper löst man das Gemenge in Eisessig und fällt das Thiochinazolin mit Wasser. Aus dem Filtrat scheidet sich das Phenylimidocumothiazon auf Zusatz von Alkali aus. Mit p-Toluidin erhält man in analoger Weise ein Gemenge von *3-(n)-p-Tolyl-2-thiotetrahydrochinazolin*, Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 242°, und *p-Tolylimidocumothiazon*, $C_{15}H_{14}N_2S$, welches aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzp. 187° krystallisirt. *Min.*

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Thioninfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 73556 vom 8. Februar 1893[2]). — Die nach Patent Nr. 45839 darstellbaren Mercaptane

[1]) Ber. 22, 1665, 2933; JB. f. 1889, S. 1363 ff. — [2]) Patentbl. 15, 266.

und Disulfide von p-Diaminen, sowie solche Körper, welche leicht in diese übergehen, wie z. B. die Thiosulfosäuren, combiniren sich mit Gallussäure und analogen Körpern zu beizenziehenden Thioninfarbstoffen, wenn man sie gemeinschaftlich mit diesen in alkalischer Lösung oxydirt. Löst man beispielsweise das Mercaptan des p-Amidodimethylanilins in überschüssiger Alkalilauge und fügt die molekulare Menge Gallussäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit wie eine Indigoküpe an der Oberfläche blauviolett, und die Oxydation kann durch Einblasen von Luft zu Ende geführt werden. Wendet man das Disulfid an, so mufs dieses durch Lösen in Säure und Fällen mit überschüssigem Alkali möglichst fein in der Flüssigkeit suspendirt werden. Da sich die Thiosulfosäuren durch Erhitzen mit Alkalilauge leicht in Disulfide und schweflige Säure spalten, und letztere die alkalische Oxydation nicht beeinflufst, so bedient man sich mit Vortheil dieser Säuren. Die aus Gallussäure, Tannin und Gallaminsäure entstehenden Farbstoffe scheinen identisch zu sein; es ist daher anzunehmen, dafs die letzteren beiden Körper im Laufe der Reaction zuerst in Gallussäure übergehen. Die Farbstoffe zeigen in allen Fällen ähnlich dem Gallocyanin sowohl einen schwach basischen, als schwach sauren Charakter. Sie bilden sowohl mit Mineralsäuren als mit Alkalien leicht lösliche Salze. Essigsäure scheidet aus den letzteren, Natriumacetat aus ersteren den freien Farbstoff in bronzeglänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen ab. Auf Chrom- und Thonerdebeize erzeugen sie violette bis blaue Färbungen. Die Chromlacke sind durch grofse Widerstandsfähigkeit gegen Seife, Walke und Licht ausgezeichnet. In einer Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften einer gröfseren Anzahl hierher gehöriger Farbstoffe zusammengestellt.

Min.

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Thioninfarbstoffe aus Nitrosoderivaten secundärer oder tertiärer aromatischer Amine durch Gallussäure oder deren Derivate. D. R.-P. Nr. 76923 vom 2. November 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 73556][1]). — Läfst man Paranitrosoderivate tertiärer oder secundärer Amine auf Gallussäure bei Gegenwart von Natriumthiosulfat einwirken, so entstehen eigenthümliche, schwach gefärbte Zwischenproducte. Dieselben werden durch Einwirkung verdünnter Alkalien derart verändert, dafs sie durch daraufolgende Oxydation an der Luft die im Hauptpatent beschriebenen

[1]) Patentbl. 15, 787.

Farbstoffe bilden. Erhitzt man sie mit verdünnten Säuren, so gehen sie unter Abspaltung von schwefliger Säure ebenfalls in Verbindungen über, welche bei alkalischer Oxydation dieselben Farbstoffe liefern. *Min.*

Diazingruppe.

Victor Jacobson. Ueber einige Derivate des Opiazons[1]. — *n-Methylnormethylopiazon*:

$$C_{10}H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} \quad OH\ CO \\ CH_3O \diagup \diagdown \diagup \diagdown N.CH_3 \\ \mid \quad \mid \quad \mid \\ HC \diagdown \diagup \diagdown \diagup N \\ CH\ CH, \end{array}$$

entsteht bei der Methylirung des Opiazons in Gegenwart von Alkali oder in methylalkoholischer Lösung bei 120 bis 130°. Krystalle aus heifsem Wasser. Schmelzp. 144°. Löst sich leicht in Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Wasser nicht gefällt (Unterschied von Opiazon). Eisenchlorid färbt die wässerige oder alkoholische Lösung blauviolett. Bei der Entstehung der Verbindung wird offenbar zuerst der Imidwasserstoff des Opiazons durch Methyl substituirt; die dabei frei werdende Jodwasserstoffsäure spaltet dann das Methyl einer der Methoxylgruppen des Opiazons ab. *n-Benzylnormethylopiazon*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, entsteht durch Erhitzen von Opiazon mit Benzylchlorid auf 140 bis 150° im Rohre. Krystalle aus Alkohol vom Schmelzp. 199 bis 200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, sehr wenig in Benzol und Aether. Löst sich in Alkalien und zeigt die blaue Eisenchloridreaction. — Bei der Behandlung des Opiazons mit Amylbromid im Rohre entstand nicht das erwartete Amylnormethylopiazon, sondern *Normethylopiazon*, $C_9H_8O_3N_2$, welches in guter Ausbeute durch Erhitzen von Opiazon mit concentrirter Salzsäure auf 110 bis 120° oder mit 25 proc. bezw. 50 proc. Schwefelsäure bei 150° erhalten wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 226°; ist leicht in Alkohol, Eisessig und Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroin löslich. Löst sich in Alkalien und giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Beim Kochen des Normethylopiazons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Gemisch von Monoacetyl- und Diacetylnormethylopiazon, welches

[1] Ber. 27, 1418—1426.

durch Erhitzen auf 195 bis 200° Essigsäureanhydrid abspaltet und in *Monoacetylnormethylopiazon*:

$$\text{CH}_3.\text{CO.O, CO; CH}_3\text{O, NH; HC, N; CH CH} = C_{11}H_{10}O_4N_2,$$

Prismen aus Eisessig, Schmelzp. 209 bis 210°, übergeht. — *Noropiazon*, $C_8H_6O_3N_2$, entsteht durch Erhitzen von Opiazon mit Jodwasserstoff (1,76) auf 120 bis 130° und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 302 bis 305°. Liefert ein *Triacetylderivat*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$, welches aus Benzol in derben Prismen vom Schmelzp. 184 bis 186° krystallisirt. — *n-Methylnoropiazon*, $C_9H_8O_3N_2$, bildet sich beim Erhitzen von Opiazon mit Jodwasserstoffsäure im Rohre auf 150°. Krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 310° und löst sich in Eisessig und Alkohol leicht, schwerer in Wasser. — *Nitroopiazon*, $C_{10}H_9O_5N_3$, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure (1,54) auf die Lösung des Opiazons in concentrirter Schwefelsäure. Verfilzte Nädelchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmelzp. 248° unter Zersetzung. Derselbe Körper bildet sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Nitroopiansäure. *Nitroopiazonkalium*, $C_{10}H_8O_5N_3K$, aus Nitroopiazon und Kali, wird bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkohol zersetzt. — *n-Methylnitronormethylopiazon*, $C_{10}H_9O_5N_3$. Beim Erhitzen des Nitroopiazons in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid im Rohre auf 150° entstehen zwei isomere n-Methylnitronormethylopiazone vom Schmelzp. 286° (rothe Nadeln) und Schmelzp. 186° (gelbe Prismen). Die Isomerie dieser Körper erklärt sich durch die Formeln:

$$\text{HO, CO; CH}_3.\text{O, N.CH}_3\text{; N; NO}_2\text{ CH} \qquad \text{CH}_3\text{O, CO; HO, N.CH}_3\text{; N; NO}_2\text{ CH.}$$

Ein Versuch, aus dem von Liebermann und Bistrzycki dargestellten Monochloropiazin gleichfalls ein Methyl abzuspalten, lieferte statt des erwarteten Monochlornormethylopiazins das oben beschriebene Normethylopiazon. — Das *Golddoppelsalz des Monochloropiazins*, $(C_{10}H_9O_2N_2Cl.HCl).AuCl_3$, ist hellgelb, das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9ClN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$, orangeroth. *Min.*

Chinazolingruppe.

St. Niementowski. Synthesen der Chinazolinverbindungen[1]. — Die neue Synthese der Chinazolinverbindungen beruht auf der Einwirkung der fetten Säureamide auf Anthranilsäure und ihre Homologen:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}NH_2\\|\\CO-R\end{matrix} = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}C(OH):N\\ \quad\quad\quad\ |\\N=\!=\!=\!C-R.\end{cases}$$

Sie führt ganz allgemein zu den Derivaten des δ-Oxychinazolins. Sie giebt vorzügliche Ausbeuten und liefert reine Producte bei niederen Säureamiden der homologen Reihe, also besonders bei Formamid, Acetamid u. s. w. Bei höheren Amiden wird die Ausbeute herabgedrückt in Folge secundärer Processe, die ihren Ursprung in der Zersetzung der Anthranilsäure haben. Es reagirt dann das Anilin mit dem Säureamid unter Bildung des entsprechenden Acidylamins: $C_6H_5NH_2 + NH_2.CO.R = NH_3 + C_6H_5.NH.CO.R$, ein Vorgang, der bei den höheren Aminen zum Hauptprocefs wird. Beim Benzamid hört daher die Bildung der Chinazoline ganz auf. *Min.*

Max Busch und Hugo Roegglen. Ueber Benzyl-o-amidobenzylanilin[2]. — *Benzyliden-o-amidobenzylanilin*, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$, aus o-Amidobenzylanilin und Benzaldehyd, bildet gelbliche, derbe Krystalle vom Schmelzp. 107 bis 108°. Liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol *Benzyl-o-amidobenzylanilin*, $C_{20}H_{20}N_2$, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 88° krystallisirt. Das Dichlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_2(HCl)_2$, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. ca. 170°. Das *Diacetylderivat*, $C_{24}H_{24}O_2N_2$, bildet weifse Nadeln aus Alkohol vom Schmelzp. 173°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzyl-o-amidobenzylanilin entsteht das *Dinitrosamin*, $C_{20}H_{18}O_2N_4$, welches aus Alkohol in gelblich weifsen Blättchen vom Schmelzp. 124° krystallisirt. Bei der Reduction des Nitrosamins mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung entsteht ein *Hydrazinderivat*, $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.N(NH_2).C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$, welches aus Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 110° krystallisirt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und ein Hydrazon (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 140 bis 142° liefert. — *Benzyldiphenyltetrahydrochinazolin*, $C_{27}H_{24}N_2$, entsteht glatt aus Benzyl-

[1] Chemikerzeit. 1894, Repert. 117; Anzeiger d. Akademie d. Wissensch. in Krakau, März 1894, S. 90. — [2] Ber. 27, 3239—3247.

o-amidobenzylanilin beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade. Wasserhelle Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 120°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Base und Aldehyd gespalten. — *α-Benzyl-β-oxyphenyl-γ-phenyltetrahydrochinazolin*, $C_{27}H_{24}ON_2$, aus dem Diamin und Salicylaldehyd, bildet wasserhelle Prismen vom Schmelzp. 172°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether. — *Benzylphenylthiotetrahydrochinazolin*, $C_{21}H_{18}N_2S$, wird aus Phenylthiotetrahydrochinazolin durch Erhitzen mit Benzylchlorid erhalten und krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 93°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Das Chlorhydrat, weiſse Nädelchen, schmilzt gegen 240°. Das Nitrat (Nadeln) bei 126°. — Bei der Einwirkung von Phosgen auf Benzyl-o-amidobenzylanilin in ätherischer Lösung entsteht der Körper $C_{20}H_{18}N_2(COCl)_2$, welcher aus verdünntem Alkohol in wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 113° krystallisirt. — *o-Oxybenzyliden-o-amidobenzylanilin*, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$, gelbe Nadeln, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Schmelzp. 124°. — *o-Nitrobenzyliden-o-amidobenzylanilin*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 132 bis 134°. *Min.*

C. Paal u. J. Weil. Ueber Isomerie in der Chinazolinreihe [1]). — Die von Paal und Bodewig [2]) durch Reduction des o-Nitrobenzyldiphenylharnstoffs erhaltene Base ist nicht Phenylketotetrahydrochinazolin, sondern *o-Amidobenzyldiphenylharnstoff*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. Der Harnstoff entsteht sowohl bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, als auch durch Zinkstaub und Eisessig. Zur Reinigung wird er mit alkoholischem Kali gekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 177°. Das Auftreten von Anilin bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erklärt sich durch die zersetzende Einwirkung der Salzsäure auf den Amidoharnstoff; die Anilinbildung kann nahezu vermieden werden, wenn man das Reductionsmittel nur kurze Zeit einwirken läſst. Im Gegensatz zu den isomeren Ketochinazolinen erleidet der Amidoharnstoff bei der Oxydation eine tiefgreifende Zersetzung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird Stickstoff abgespalten unter Bildung einer alkalilöslichen Substanz, welche als *o-Oxybenzyldiphenylharnstoff* anzusehen ist. Durch Kochen von o-Amidobenzyldiphenylharnstoff mit Essigsäureanhydrid entsteht neben

---

[1]) Ber. 27, 34—47; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1861 ff. — [2]) Ber. 24, 1157; JB. f. 1891, S. 986.

etwas Acetanilid *o-Acetamidobenzylacetanilid*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, vom Schmelzp. 123 bis 124°. Das *Chlorhydrat* des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffs, $C_{20}H_{19}ON_3.HCl$, ein krystallinisches, weifses Pulver, ist in Wasser und Alkohol löslich und schmilzt bei 143 bis 144°. Beim Schmelzen des o-Amidobenzyldiphenylharnstoffs und des isomeren o-Anilidobenzylphenylharnstoffs (s. u.) entsteht neben Anilin das von Busch auf anderem Wege erhaltene *Phenylketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{12}ON_2$, vom Schmelzp. 186 bis 188°. Ein zweites *Phenylketotetrahydrochinazolin* vom Schmelzp. 145 bis 146° wurde nach den Angaben von Söderbaum und Widman[1]) durch Einwirkung von Phenylcyanat auf o-Amidobenzylalkohol und nachfolgende Behandlung des Harnstoffs mit Salzsäure dargestellt. Beide Ketochinazoline gehen durch Oxydation in das gleiche *Phenyldiketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, vom Schmelzpunkt 272° über. — *o-Anilidobenzylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$, wird aus o-Amidobenzylanilin und Phenylcyanat erhalten und krystallisirt aus Alkohol und Essigäther-Ligroin in weifsen, radialfaserigen Kugeln, in Nadeln oder in Prismen. Schmelzpunkt unscharf bei 102°. Spaltet sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das bei 186 bis 188° schmelzende Ketochinazolin von Busch und in Anilin. — *o-Nitrobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(C_7H_7).CO.NH.C_6H_5$, aus o-Nitrobenzyl-p-toluidin und Phenylcyanat, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 119°. Bei der Reduction des o-Nitroharnstoffs mit Eisessig und Zinkstaub entsteht *o-Amidobenzyl-p-tolylphenylharnstoff*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(C_7H_7).CO.NH.C_6H_5$, welcher aus Alkohol oder Benzol-Ligroin in weifsen, zu Drüsen vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 129° krystallisirt und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Der Amidoharnstoff liefert mit Mineralsäuren beständige Salze und mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 185°; beim Schmelzen spaltet er sich in das *p-Tolylketotetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{14}ON_2$, Schmelzp. 218 bis 220°, von Busch und in Anilin. *Min.*

A. Stewart. Ueber einige neue Synthesen von Diketochinazolin[2]). — Aus o-Amidobenzoylanilid und o-Amidobenzmethylamid wurden mit Phenylisocyanat Anlagerungsproducte von der Formel $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CO.NHR$ erhalten. Aus Anthranilsäure, resp. o-Amidobenzamid und Phenylisocyanat wurden

---

[1]) Ber. 22, 1665 u. 2933; JB. f. 1889, S. 1363 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 49, 318.

analoge Körper erhalten, die sich zu *Diketo-γ-phenylchinazolin* vom Schmelzp. 273 bis 274° anhydrisiren lassen. Durch Einwirkung von Harnstoff auf genannte Alkylamide bilden sich direct Diketo-γ-alkylchinazoline, welche sich schwer verestern lassen. So wurden z. B. das *Diketo-γ-äthylchinazolin* von Söderbaum, Schmelzp. 195 bis 196°, und *Diketo-γ-allylchinazolin* vom Schmelzp. 183° erhalten. *Min.*

W. Wielandt. Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten Anthranilsäuren [1]). — Beim Schmelzen von *Benzylanthranilsäure*, farblose Schuppen, Schmelzp. 169 bis 170°, welche aus Anthranilsäure und Benzylchlorid dargestellt wurde, mit der molekularen Menge Harnstoff entsteht die sehr wenig beständige *Carbamidobenzylanthranilsäure*, $C_6H_4(CO_2H)N(C_7H_7)CONH_2$, während mit überschüssigem Harnstoff *Benzyldiketochinazolin*:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\text{———}NH\\ \qquad\qquad\quad\cdot\\ N(C_7H_7).CO,\end{cases}$$

gebildet wird. Dasselbe zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen und steht in seinen Eigenschaften dem Benzoylenharnstoff sehr nahe. Phenylanthranilsäure und Harnstoff geben nur *Phenyldiketochinazolin*:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\text{———}NH\\ \qquad\qquad\quad\cdot\\ N(C_6H_5).CO,\end{cases}$$

mikrokrystallinisches Pulver, welches sich ebenfalls oberhalb 360°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Trinitrophenylanthranilsäure, rothgelbe Nadeln, Schmelzp. 265 bis 266°, aus Pikrylchlorid und Anthranilsäure dargestellt, giebt mit Harnstoff *Trinitrophenyldiketochinazolin*:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\text{—————}NH\\ \qquad\qquad\qquad\quad\cdot\\ N[C_6H_2(NO_2)_3].CO,\end{cases}$$

schwach gelblich gefärbte Nadeln. Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die drei oben genannten Säuren verläuft ebenfalls verschieden. Benzylanthranilsäure giebt das leicht zersetzliche, bei 165 bis 166° schmelzende Additionsproduct $C_6H_4(CO_2H)N(C_7H_7)CONHC_6H_5$. Die beiden anderen Säuren liefern *Diphenyl-* und *Phenyltrinitrophenyldiketochinazolin*, von denen das erste bei 234 bis 235°, das zweite bei 237 bis 238° schmilzt. Die beiden letztgenannten Körper entstehen auch aus den Säuren mit Phenylharnstoff. Durch Schmelzen der drei genannten Säuren mit Thioharnstoff entstehen schwefelfreie Producte, unter denen sich

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 319—320.

in ziemlich schlechter Ausbeute die drei durch Schmelzen mit Harnstoff erhaltenen Diketochinazoline isoliren liefsen. Auch gegen Phenylsenföl reagiren sie nicht unter Bildung von schwefelhaltigen Körpern; Phenyl- und Trinitrophenylanthranilsäure geben dabei in sehr geringer Menge dieselben Producte, wie mit Phenylharnstoff und Phenylisocyanat. *Min.*

Pyrazin- und Chinoxalingruppe.

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. D. R.-P. Nr. 73125 vom 22. April 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 70056 vom 6. October 1891][1]. — Aus dem in dem Hauptpatente genannten Disulfonpiperaziden kann die Abspaltung des Piperazins anstatt mittelst Säuren auch mittelst Alkalien bewirkt werden. Diese Spaltung kann beispielsweise geschehen durch Aetzalkalien, Alkalialkylat (Natriumäthylat, -amylat), Alkalimetall und Alkohol (Aethyl-, Amylalkohol). *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. D. R.-P. Nr. 73354 vom 23. April 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 67811][2]. — Anstatt, wie im Hauptpatente, Säurederivate des Aethylendiamins auf Glycolnatrium einwirken zu lassen, kann man auch auf umgekehrtem Wege durch Erhitzen der Natriumverbindungen der Säurederivate des Aethylendiamins mit wasserfreiem Glycol auf 170 bis 200° oder mit Aethylenchlorid oder -bromid auf niedrige Temperatur zum Piperazin gelangen. Bei Verwendung von Aethylenchlorid bezw. -bromid entsteht zunächst das Säurederivat des Piperazins, welches dann durch Säure oder Alkali verseift wird. Die genannten Natriumsäurederivate des Aethylendiamins erhält man, indem man Natrium entweder auf das geschmolzene Säurederivat oder auf das in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Anilin) gelöste Säurederivat bei Siedetemperatur des Lösungsmittels einwirken läfst. *Min.*

Chemische Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. D. R.-P. Nr. 77351 vom 15. Oct. 1893 [IV. Zusatz zum Patente Nr. 60547][3]. — Die Hydrolyse aromatischer Piperazinderivate in saurer Lösung gelingt besonders leicht durch Einführung mehrerer Nitrosogruppen.

---

[1]) Patentbl. 15, 174. — [2]) Daselbst, S. 216. — [3]) Daselbst, S. 870.

In das Diphenylpiperazin selbst lassen sich nur zwei Nitrosogruppen einführen. Dagegen nehmen das Di-m-oxydiphenylpiperazin:

$$\overset{\text{III.}}{HO} . C_6H_4 . \overset{\text{I.}}{N}<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>\overset{\text{I.}}{N} . C_6H_4 . \overset{\text{III}}{OH}$$

und die beiden Di-m-oxyditolylpiperazine: $CH_3 : OH : NR_2 = 1:4:2$ und $1:2:4$, welche durch gegenseitige Einwirkung des entsprechenden Amidophenols bezw. Amidokresols und von Aethylenbromid erhältlich sind, mit Leichtigkeit vier Nitrosogruppen auf (durch Einwirkung von 4 Mol. salpetriger Säure) und zerfallen durch Eingiefsen in eine Säure in Piperazin und das entsprechende Dinitrosophenol, die in bekannter Weise getrennt werden. *Min.*

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Piperazin. D. R.-P. Nr. 74628 vom 6. März 1892 [1]). — Das Verfahren stützt sich auf die Beobachtung, dafs die von Morley [2]) beschriebene Dinitrosoverbindung des Diphenylpiperazins, sowie diejenige des Ditolylpiperazins unter dem Einflusse von schwefliger Säure oder sauren schwefligsauren Salzen mit Wasser in Lösung gehen und die entstandenen Lösungen beim Einkochen mit concentrirter Salzsäure in salzsaures Piperazin und eine Amidophenoldisulfosäure zerlegt werden:

$$NO-C_6H_4-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N-C_6H_4-NO + 4\,NaHSO_3$$
$$= NH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH + 2\,C_6H_2\begin{matrix}\diagup NH_2\\-OH\\\diagdown (SO_3\,Na)_2\end{matrix}.$$

Das gebildete Piperazin wird aus der Lösung nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf überdestillirt. *Min.*

Arthur T. Mason und Goodlatte R. Winder. Einwirkung von Benzylamin auf Chloressigsäureäthylester [3]). — Einen Benzylamidoessigsäureäthylester erhält man, wenn man Benzylamin und Chloressigsäureäthylester in absolut alkoholischer Lösung bei Wasserbadwärme auf einander reagiren läfst. Nach vollendeter Umsetzung destillirt man den Alkohol ab, äthert dann das gebildete Oel aus und fractionirt das vom Aether befreite Oel unter 10 bis 20 mm Druck. Man gewinnt so den *Benzylamidoessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . COOC_2H_5$, als farbloses Oel, das unter einem Drucke von 10 bis 20 mm bei 160 bis 165° siedet und mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein bei 154°

---

[1]) Patentbl. 15, 378. — [2]) Ber. 12, 1795; JB. f. 1879, S. 447 ff. — [3]) Chem. Soc. J. 65, 187—191.

schmelzendes, glänzendes, gelbes *Pikrat*, $C_{11}H_{15}NO_2 . C_6$ OH, bildet. Erhitzt man den Ester 12 Stunden mit alk Natronlauge auf dem Wasserbade, so erhält man das *Na vom Benzylglycocoll*, $C_9H_{10}NO_2Na$, als weifses, amorphe das sich in Wasser sehr leicht löst, und dessen wässerige Lö Kupfersulfat versetzt, das entsprechende *Kupfersalz*, $(C_9H_1$ liefert, welches aus heifsem Wasser kleine, dunkelblaue bildet. Aus dem Kupfersalz gewinnt man durch Zerl Schwefelwasserstoff die *Benzylamidoessigsäure (Benzyl* $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5 . CH_2 . NH . CH_2 . COOH$, die, aus Wa stallisirt, dünne, weifse Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 19 Dampft man den obigen Ester mit concentrirter Salzsäu erhält man das *Hydrochlorid*, $C_9H_{11}NO_2 . HCl$, welches Alkohol in kleinen, weifsen Tafeln vom Schmelzp. 214 gewinnt. Kocht man den Benzylamidoessigsäureester län unter vermindertem Drucke, so scheidet sich nach dem das *Dibenzyl-αγ-diacipiperazin*:

$$C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5 . CH_2 . N{<}{}^{CO . CH_2}_{CH_2 . CO}{>}N . CH_2 . C_6H_5,$$

in weifsen, prismatischen Nadeln ab, die nach dem Rei Alkohol bei 170° schmelzen.

C. Friedel. Ueber eine neue Reihe von Farbstof Verfasser hat 30 g Methylacetanilid und 18 g Phosphoro auf 120° im Oelbade erhitzt, solange noch eine bemerkba Chlorwasserstoff entwickelt wird. Giefst man dann das in Wasser, so löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Erh jetzt und fügt Natriumcarbonat hinzu, so färbt sich die keit fuchsinroth und scheidet einen Niederschlag ab, d Zusatz von Kochsalz vollständig zur Abscheidung gelang melt man die Fällung und wäscht sie, um beigemengtes anilin zu entfernen, mit Benzol, so kann man dann den R aus Alkohol in kleinen, rothen Nadeln von blauem Reflex Für diesen Körper wurde die Formel $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ ermit ist derselbe neben Methylanilin entstanden, wie folgt. wickelte Salzsäure hat aus Methylacetanilid Methylanilin das gebildete Acetylchlorid giebt mit einem Molekül acetanilid nunmehr Acetylmethylacetanilid. Dieser Kö Körper condensirt sich weiterhin mit einem zweiten Methylacetanilid und giebt ein Carbinolderivat eines diphenylmethans (Formel I). Hierauf wird aus den beide

¹) Bull. soc. chim. [3] 11, 1027—1038.

gruppen Wasser abgespalten und das Carbinolhydroxyl durch Chlor ersetzt (Formel II):

I. $C_6H_4—COH(CH_3)—C_6H_4$; $N(CH_3)(COCH_3)$ … $N(CH_3)(COCH_3)$

II. $C_6H_4—CCl(CH_3)—C_6H_4$; Ring: $N<C(CH_3)=CH>$, $N<CH=C(CH_3)>$ … N

Es wird nun noch 1 Mol. HCl aufgenommen und so entsteht $C_{20}H_{19}N_2Cl . HCl = C_{20}H_{20}N_2Cl_2$. Der Procefs läfst sich durch nachstehende Gleichung veranschaulichen: $3 C_6H_5N(CH_3)COCH_3 + POCl_3 = C_{20}H_{19}N_2Cl + C_6H_5NHCH_3 + PO_4H_3 + 2 HCl$. Das (HCl) Molekül ist an eines der Stickstoffatome gebunden, doch kann auch das zweite Stickstoffatom noch ein zweites (HCl) Molekül binden, man erhält dann ein krystallinisches *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}N_2Cl . 2 HCl$. Der Farbstoff hat mit dem Fuchsin die Eigenschaft gemein, saure, farblose Salze zu bilden, er läfst sich deshalb als Indicator verwenden. Nicht blofs Mineralsäuren, sondern auch schwache Säuren, wie organische Säuren oder Kohlensäure, entfärben die rothe Lösung des Farbstoffes. Läfst man auf den Farbstoff Natriumsulfit, -bisulfit oder schweflige Säure und Ammoniak bei Siedehitze einwirken, so erhält man ein Pulver von metallischem Aussehen, goldgelb und mehr oder weniger grünlich erscheinend, das aus rhomboidalen Lamellen besteht, die in Wasser unlöslich sind, sich jedoch in der Wärme in verdünnter Salzsäure farblos lösen. Diese Substanz ist das entsprechende *Sulfit*, $C_{20}H_{20}N_2SO_3$, von dem Farbstoffe, $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$, in dem die beiden Chloratome durch die Gruppe (SO_3) vertreten sind. Kocht man das Sulfit längere Zeit mit Salzsäure, so entweicht ein Theil der schwefligen Säure. Die verbleibende Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt und giebt mit Ammoniak, Alkalien und Erdalkalien rothe, orange gefärbte oder zinnoberrothe Fällungen, die von beigemengtem, rothem Producte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol sich trennen lassen. Man erhält so als Zersetzungsproduct des Sulfites mit Salzsäure den Körper $(C_{20}H_{19}N_2)_2O + 4 H_2O$, der aus Alkohol orangegefärbte Krystalle bildet und als *Oxyd* anzusehen ist. Die Verbindung schmilzt bei 130°, erstarrt dann wieder und schmilzt nun von Neuem bei 220°. Das letzte Molekül Wasser verliert die Verbindung nur sehr schwer. Mit Schwefelsäure bildet sie ein weifses, saures Salz von der Formel $(C_{20}H_{19}N_2)_2O . 4 H_2SO_4 + 8 H_2O$. Wird das Chlorhydrat des

oben erwähnten, rothen Farbstoffs für sich destillirt, so entsteht eine ölige, nach Pyridin riechende Flüssigkeit. Destillirt man das mit Zinkstaub gemischte Chlorhydrat, so erhält man eine Flüssigkeit vom Siedep. 260°, deren Analyse für $C_{20}H_{24}N_2$ bezw. $C_{20}H_{22}N_2$ stimmen würde. Es könnte dieses Product eine Leukobase des Farbstoffes mit mehr oder weniger Wasserstoff gesättigt darstellen. Mit Platinchlorid liefert diese Base ein Doppelsalz von der Formel $C_{20}H_{22}N_2 . 2HCl . PtCl_4$. — Den Farbstoff $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ betrachtet Verfasser als *Chlorhydrat* vom *Dimethyldiazinmethyldiphenylchlormethan* und die daraus entstehende orangefarbene Verbindung als ein *Oxyd* vom *Dimethyldiazinmethyldiphenylmethan*. *Tr.*

C. Stoehr. Ueber Pyrazine [1]. — Diese Arbeit enthält zunächst eine Antwort auf die Bemerkungen von L. Wolff in den Berichten [2]. Das *Pyrazin*, $C_4H_4N_2$, gewinnt Verfasser neuerdings aus Dimethylpyrazin durch Oxydation des letzteren zu 2,5-Dicarbonsäure und Abspaltung der Carboxylgruppen durch Erhitzen mit Eisessig. Das Pyrazin siedet bei 120° und schmilzt bei 47°. Das *Methylpyrazin*, $C_5H_6N_2$, bildet eine wasserklare, lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 136 bis 137° und spec. Gew. 1,0441 bei 0°. Das Goldsalz des Pyrazins, $C_4H_4N_2HClAuCl_3$, geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in das lichtgelbe Salz $C_4H_4N_2AuCl_3$ über. Das Platinsalz des Pyrazins, $C_4H_4N_2 2HClPtCl_4$, krystallisirt in glänzenden Prismen und ist nur in salzsaurer Lösung beständig. Das Pikrat des Pyrazins krystallisirt in derben Prismen vom Schmelzp. 156°. Das Jodmethylat, $C_4H_4N_2 . CH_3J$, krystallisirt in gelben Blättern und geht beim Schütteln mit Chlorsilber in das Chlormethylat über. *Min.*

Ludwig Wolff. Antwort an C. Stoehr [3]. — Die von Stoehr in Zweifel gezogenen Angaben des Verfassers über das Pyrazin, nämlich Siedep. 115° bei 730 mm Druck und Schmelzp. 55° werden durch Gabriel u. Pinkus [4], welche das Pyrazin synthetisch aus Amidoacetaldehyd dargestellt haben, bestätigt. Gabriel u. Pinkus beobachteten den Siedep. 115,5 bis 116° bei 747 mm Druck und den Schmelzp. 52 bis 53°. *Min.*

S. Gabriel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Pyrazinen aus Amidoketonen. D. R.-P. Nr. 76086 vom 25. August . — Pyrazine werden erhalten aus den entsprechenden

---

[1] ...pr. Chem. [2] 49, 392—403. — [2] Ber. 26, 1923; vgl. JB. f. 1893, ... — [3] Ber. 27, 2018—2019. — [4] Ber. 26, 2207; JB. f. 1893, S. 952. ... 15, 656.

Amidoketonen durch Oxydation, und zwar am zweckmäfsigsten in alkalischer Lösung durch Oxydationsmittel, wie z. B. Sublimat, Kupfersalze, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium u. s. w. Es ist dabei vortheilhaft, das Amidoketon aus seinen Salzen durch überschüssiges Alkali in Freiheit zu setzen und dann erst das Oxydationsmittel zuzugeben. Aus dem Amidoaceton wird so gewonnen das *Dimethylpyrazin* (Siedep. 154°): $2\,CH_3.CO.CH_2.NH_2 + O = C_6H_8N_2 + 3\,H_2O$. Die Oxydation gelingt ebenso bei den Amidoketonsäureestern (z. B. Amidoacetessigester). *Min.*

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pyrazins. D. R.-P. Nr. 73704 vom 28. April 1893 [1]). — Man erhält ein von Pyridinbasen freies Gemisch von Pyrazinbasen, wenn man bei der bereits bekannten Destillation von Glycerin mit den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren Ammoniak leicht abgebende Körper, wie z. B. kohlensaures oder carbaminsaures Ammonium, zusetzt. Das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Destillat enthält in vorwiegender Menge das *2:5-Dimethylpyrazin*, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ (Siedep. 155°), und in geringer Menge ein *Dimethyläthylpyrazin*, $C_4H(CH_3)_2(C_2H_5)N_2$ (Siedep. 178°), welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden. *Min.*

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pyrazins. D. R.-P. Nr. 75298 vom 14. Mai 1893 [Zusatz zum Patente Nr. 73704 vom 28. April 1893] [2]). — An Stelle des Ammoniumcarbonats in dem Hauptverfahren können mit Vortheil phosphorsaure Salze des Ammoniums, wie ortho-, meta- oder pyrophosphorsaures Ammonium, Ammoniumnatriumphosphat u. s. w. Verwendung finden. Es resultiren auch hierbei nur Pyrazin- und keine Pyridinderivate. *Min.*

O. Kühling. Ueber die Oxydation des Tolualloxazins [3]). — Durch Oxydation des Tolualloxazins mit Permanganat in alkalischer Lösung entsteht eine *Dicarbonsäure* von der Formel $C_8H_6O_7N_4$, welche aus heifsem Wasser in glänzenden, feinen, wasserhaltigen Prismen krystallisirt. Schmelzp. 265° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich bezw. unlöslich in Benzol, Aether, Ligroin. Für die Constitution des Körpers kommen folgende Formeln in Betracht:

I.

$$\begin{matrix} CO_2H.C.N{:}C\text{——}NH \\ CO_2H.C.N{:}C.CO.NH \end{matrix} \Big> CO + H_2O$$

und

II.

$$\begin{matrix} CO_2H.C.N{:}C.NH.CO.NH_2 \\ CO_2H.C.N{:}C.CO.O\text{——} \end{matrix} \Big>$$

[1]) Patentbl. 15, 263. — [2]) Daselbst, S. 509. — [3]) Ber. 27, 2116—2119.

Verfasser hält die Formel II, welche die Säure als ein betaïnartiges Condensationsproduct der Säure:

$$\begin{array}{c}\mathrm{COOH.C.N:C.NH.CO.NH_2} \\ \cdot\cdot \quad \cdot \\ \mathrm{COOH.C.N:C.COOH}\end{array}$$

erscheinen läfst, für wahrscheinlicher, weil ein energisches Festhalten des Krystallwassers, wie es z. B. bei der Mesoxalsäure stattfindet, unwahrscheinlich ist. Die bisher analysirten Baryt- und Silbersalze liefern Werthe, welche für normale Substitutionsproducte der beiden Formeln zu hohe Procentzahlen ergeben. Dieser Mehrgehalt wird durch die Formel II erklärt, weil in diesem Falle die Salzbildung unter partieller Betheiligung der durch die Amidogruppe nur schwach gebundenen dritten Carboxylgruppe stattfinden würde. Durch Kochen des Silbersalzes mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht ein weifses Pulver, welches in Lösung mit Silbernitrat eine gelbe Fällung eines amorphen Silbersalzes liefert. *Min.*

O. Hinsberg und F. König. Ueber einige hydrirte Chinoxaline[1]. — Das als Ausgangsmaterial benutzte *Diphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{14}N_2$, wurde durch Einwirkung von Benzil auf o-Phenylendiamin erhalten. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 124°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, mäfsig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser. Das Chlorhydrat bildet gelbliche Nadeln. Durch Erhitzen der Base mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür zum Sieden entsteht das Zinnchlorürdoppelsalz des Dihydrodiphenylchinoxalins, $C_{20}H_{16}N_2 . HCl . SnCl_2$, welches blauschwarze, glänzende Blättchen bildet. Das freie *Dihydrodiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{16}N_2$, krystallisirt aus Ligroin in schönen, dunkelgelben Säulen vom Schmelzp. 146° und ist mit der von O. Fischer aus o-Phenylendiamin und Benzoin erhaltenen Verbindung identisch. *Nitrosodihydrodiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{15}N_2 . NO$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base dargestellt, krystallisirt aus Aether in gelblichen Nädelchen vom Schmelzp. 138°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether. — Bei der Behandlung des Diphenylchinoxalins mit Natrium und Alkohol in der Wärme entstehen zwei Tetrahydrochinoxaline, welche wahrscheinlich raumisomer sind und der Fumar- und Maleïnsäure oder der cis- und trans-Hexahydrophtalsäure entsprechen. *α-Tetrahydrodiphenylchinoxalin*:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup NH.CH.C_6H_5 \\ \qquad\quad \cdot \\ \diagdown NH.CH.C_6H_5,\end{array}$$

[1] Ber. 27, 2181—2187.

wird aus der alkoholischen Mutterlauge des β-Derivates erhalten und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 105 bis 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das Chlorhydrat bildet farblose Nädelchen vom Schmelzp. 225°. Das *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{16}N_2(COCH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzp. 170°. *β-Tetrahydrodiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{18}N_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 142,5°. Schwerer löslich als die isomere Verbindung. Das Chlorhydrat schmilzt bei 228°; das *Diacetylderivat*, $C_{24}H_{22}O_2N_2$, bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 192,5°. Alle bisherigen Versuche, die α-Verbindung in die β-Verbindung umzuwandeln oder umgekehrt, sind erfolglos geblieben. — *Chinoxalindicarbonsäure*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:C.CO_2H \\ \cdot \\ N:C.CO_2H \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Das Natronsalz entsteht aus dioxyweinsaurem Natron und o-Phenylendiamin. Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Prismen, die sich bei 190° unter CO_2-Abgabe zersetzen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Bei der Reduction mit HJ entsteht eine chinhydronähnliche Verbindung, $C_{40}H_{26}O_{16}N_8$, blauschwarze Nädelchen, aus 1 Mol. Dihydrochinoxalindicarbonsäure mit 3 Mol. Chinoxalin-dicarbonsäure. *Min.*

Alfred Gallinek in Berlin. Verfahren zur Darstellung von m-Amido-αβ-dioxychinoxalin. D. R.-P. Nr. 77348 vom 7. Septbr. 1892 [1]). — Das *Amido-α-β-dioxychinoxalin* entsteht durch Reduction der o-p-Dinitrooxanilsäure [2]) vermittelst der üblichen Reductionsmittel. Es löst sich schwer in Wasser, spurenweise in Alkohol, leicht in Alkalilauge und sublimirt bei sehr hoher Temperatur in Conglomeraten mikroskopischer, gelber, wolliger Nädelchen. Das Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind schwer löslich. Die aus dem Amidodioxychinoxalin durch Diazotiren gewonnenen Azofarbstoffe zeigen vermöge der beiden o-Hydroxylgruppen im Chinoxalinkern die werthvolle Eigenschaft, auf Beizen zu ziehen. *Min.*

Phenazingruppe.

F. Kehrmann. Zur Constitution der Fluorindine und Rosinduline [3]). — Gegenüber den von Nietzki gegen die Fischer-Hepp'sche Fluorindinformel gemachten Einwürfen betont Ver-

[1]) Patentbl. 15, 870. — [2]) Perkin, Chem. Soc. J. 61, 468; JB. f. 1892, S. 1155 ff. — [3]) Ber. 27, 3348—3350.

fasser, dafs diese Formel in Uebereinstimmung mit den Synthesen das Fluorindin als p-Diaminochinonderivat erscheinen läfst, und dafs sich Körper vom Typus des Dioxychinons und Chloranilamids nicht zu symmetrischen Dichinoylderivaten oxydiren lassen. Das 4-Acetamino-1, 2-naphtochinon liefert mit Phenyl-o-phenylendiamin zwei isomere Azoniumbasen, deren Chlorhydrate folgende Structurformeln besitzen müssen:

I. AHN N N C_6H_5 Cl

II. AHN N N C_6H_5 Cl.

Das schwerer lösliche Chlorhydrat entspricht der Formel I, da es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Verlust des Acetyls durchaus glatt in Rosindulinchlorhydrat verwandelt wird. Die Salze des Rosindulins erscheinen hiernach als echte ***Azonium***verbindungen, während der sauerstofffreien Base des Rosindulins nur die Indulinformel zukommen kann. Der Zusammenhang zwischen Safraninen und Indulinen läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

H_2N· N N C_6H_5 OH = HN= N N C_6H_5 + H_2O.

Hieraus folgt, dafs es Safranine geben mufs, welche einer mit Wasserabspaltung verbundenen Umlagerung in die Indulinform nicht fähig sind, nämlich diejenigen, welche keine Amidogruppen in p-Stellung zum Azinstickstoff enthalten, wozu vielleicht das Phenosafranin gehört. ***Min.***

C. Ris. Beitrag zur Constitution der Safranine[1]). — Verfasser oxydirt das Indamin, $NH_2 . C_6H_4 . N : C_6H_4 : NH$, und dessen Dimethylderivat, $(CH_3)_2N . C_6H_4 . N : C_6H_4 : NH$, anstatt mit einem Monamin mit p-Amidoacetanilid zusammen und erhält einen rothen bezw. einen rothvioletten Farbstoff. Aus diesen Acetylverbindungen

[1]) Ber. 27, 3318—3319.

entstehen durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure Amidosafranine, welche dieselben Farbtöne und dieselben Farbreactionen mit concentrirter Schwefelsäure, wie die gewöhnlichen Safranine zeigen. Die unerwarteten Eigenschaften der Amidosafranine lassen sich nach Verfasser unter Annahme der symmetrischen Formeln (Bernthsen) erklären. Das amidirte Dimethylsafranin bildet mit salpetriger Säure eine indigoblaue Tetrazoverbindung. Der daraus mit β-Naphtol entstandene Disazofarbstoff ist in säurehaltigem Wasser mit blauschwarzer Farbe löslich. *Min.*

Otto Fischer und Oscar Jonas. Beitrag zur Oxydation der aromatischen o-Diamine und o-Amidophenole[1]). — Für das Oxydationsproduct aus o-Amidoditolylamin stellten O. Fischer und L. Sieder[2]) die Entstehungsgleichung: $2\,C_{14}H_{16}N_2 + 2\,O = C_{28}H_{27}ON_3 + H_2O + NH_3$ auf. Nach neuen Analysen besitzt der rothe Körper die Formel $C_{28}H_{25}ON_3$ und ist wahrscheinlich das folgende Indon:

CH_3
CH_3 —N=
—N— :O
C_7H_7 NHC_7H_7.

Durch Kochen des Oxydationsproductes mit alkoholischer Kalilauge entsteht durch Umlagerung ein Körper $C_{28}H_{25}ON_3$, welcher aus siedendem Alkohol in hochrothen Nadeln vom Schmelzp. 260° krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Bei dieser Reaction scheint eine zweite Ringbildung nach Art der Fluorindine und des Triphendioxazins eingetreten zu sein. Bei der Oxydation des o-Amidophenols treten dieselben Verhältnisse ein wie bei der Oxydation des o-Phenylendiamins. Bei der Oxydation des o-Amidophenols durch den Sauerstoff der Luft oder durch salzsaures o-Amidoazobenzol entsteht bekanntlich Triphendioxazin, das nach Fischer und Hepp den Fluorindinen analog constituirt ist. Das aus o-Phenylendiamin entstehende Homofluorindin verhält sich zum Triphendioxazin wie das Phenazin zum Phenoxazin. Es war daher zu erwarten, dafs es unter geeigneten Verhältnissen gelingen müsse, die dem Diamidophenazin entsprechende Oxydationsphase des o-Phenylendiamins auch beim o-Amidophenol zu erhalten. Dies ist in der That gelungen durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd. Man erhält einen Körper,

$$C_{12}H_8N_2O_2 = C_6H_4\!<\!{}^{N}_{O}\!>\!C_6H_2(:O).NH_2,$$

[1]) Ber. 27, 2782—2785. — [2]) Ber. 23, 3798; JB. f. 1890, S. 999 f.

dunkelrothe Krystallwarzen vom Schmelzp. 249°. Das Chlorhydrat dieser Base bildet dunkelbraune Nadeln, das Platinsalz tiefrothe Krystalle, das Goldsalz bronzeglänzende Nadeln. Die Base erscheint als das Analogon des Diamidophenazins. So wie letzteres beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin Homofluorindin bildet, so läfst sich das analoge Product des o-Amidophenols beim Erhitzen mit salzsaurem Amidophenol in *Triphendioxazin* verwandeln. *Min.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Rosindonsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 71343 vom 14. März 1891[1]). — Wenn man die Phenylrosindulinmonosulfosäuren 1.2.4.6 und 1.2.4.7, sowie die daraus bei weiterer Sulfurirung erhaltenen Di- und Trisulfosäuren mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 150 bis 250° erhitzt oder mit wenig verdünnter (80procentiger) Schwefelsäure am Rückflufskühler kocht, so gehen sie unter Abspaltung von Anilin bezw. Anilinsulfosäuren in die entsprechenden *Rosindonmonosulfosäuren*, $C_{22}H_{13}(SO_3H)N_2O$, über. Letztere sind, ebenso wie ihre Salze, in Wasser schwer löslich und liefern im Gegensatz zu den früher dargestellten Rosindonsulfosäuren (D. R.-P. Nr. 55227, 56843 und 67198) ponceaurothe Färbungen. *Min.*

Otto N. Witt in Westend bei Berlin. Verfahren zur Darstellung eines am Stickstoff alkylirten Eurhodins. D. R.-P. Nr. 75911 vom 13. Juli 1893[2]). — Durch Behandlung von Benzyl-α-naphtylamin mit salzsaurem Amidoazo-p-toluol und Erhitzen des zunächst als Zwischenproduct entstandenen Benzyleurhodins mit Alkylhaloiden und Holzgeist auf 120° entsteht unter Benutzung des im D. R.-P. Nr. 66361 angegebenen Verfahren ein neuer Farbstoff, der sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol mit gelbrother Farbe löst. Die alkoholische Lösung zeigt eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösungen färben Seide, sowie tannirte Baumwolle in schönen, lachs- bis scharlachrothen Tönen. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von basischen Farbstoffen und deren Sulfosäuren aus phenylirten $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiaminen. D. R.-P. Nr. 78497[3]). — Die von dem $\alpha_1\beta_2$-Naphtylendiamin sich ableitenden substituirten Amine lassen sich mit den Nitrosoverbindungen secundärer oder tertiärer aromatischer Amine zu blauvioletten Farbstoffen condensiren, welche der *Rosindulinreihe* angehören. Zur Darstellung von Sulfosäuren dieser Farbstoffe verwendet man entweder bei der Herstellung der letzteren die

[1]) Patentbl. 15, 25. — [2]) Daselbst, S. 659. — [3]) Daselbst, S. 1012.

Sulfosäuren der Componenten oder man sulfurirt die fertigen Farbstoffe. *Sd.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol und m-Diaminen der Benzolreihe. D. R.-P. Nr. 74690 [1]. — Die Nitrosodialkyl-m-amidophenole vereinigen sich mit m-Diaminen beim Erwärmen in einem geeigneten Lösungsmittel (Spiritus, Eisessig) zu stark *basischen Farbstoffen*, deren Chlorhydrate und Chlorzinkdoppelsalze in Wasser leicht löslich sind. — Nach einem Zusatzpatent [2] kann man auch bei dem vorstehenden Verfahren das Nitrosodialkyl-m-amidophenol durch Nitrosodialkyl-m-amido-p-kresole und die m-Diamine durch p-Diamine ersetzen. *Sd.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe aus Dialkyl-m-amidophenolen. D. R.-P. Nr. 75018 [3]. — Die im D. R.-P. Nr. 74690 [4] angeführten Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man an Stelle der Nitrosoverbindungen der Dialkyl-m-amidophenole die Azofarbstoffe aus den Dialkyl-m-amidophenolen verwendet. *Sd.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen basischen Farbstoffs. D. R.-P. Nr. 75753 [5]. — Die Salze des Mononitrosodimethyl-m-amidokresols $[CH_3:OH:N(CH_3)_2 = 1:4:2]$ werden mit α-Naphtylamin in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels erwärmt. Das Sulfat und das Chlorhydrat des so entstehenden *Farbstoffs* sind leicht löslich. Zur Darstellung des *Mononitrosodimethyl-m-amidokresols* vermischt man am einfachsten kalte, wässerige Lösungen von salzsaurem Dimethyl-m-amido-p-kresol und Natriumnitrit; freie Mineralsäuren dürfen bei dieser Reaction nicht anwesend sein. *Sd.*

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauvioletter, basischer Farbstoffe. D. R.-P. Nr. 77885 [6]. — Azofarbstoffe aus m-Amidokresol $(CH_3:CH_3:OH = 1:2:4)$ werden mit α-Naphtylamin oder dessen Alkylsubstitutionsproducten, am besten in Form der salzsauren Salze, in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels erhitzt. Die entstandenen *Farbstoffe* lösen sich in Wasser mit violetter Farbe und stark rother Fluorescenz. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung blauer

[1] Patentbl. 15, 380. — [2] Daselbst, S. 465; D. R.-P. Nr. 74918; vgl. auch S. 536; D. R.-P. Nr. 75234 und 75243. — [3] Patentbl. 15, 489. — [4] Vgl. vorstehenden Auszug. — [5] Patentbl. 15, 632. — [6] Daselbst, S. 986.

bis violetter Wollfarbstoffe. D. R.-P. Nr. 77227 [1]). — Die Sulfosäuren der aus β-Naphtol und m- oder p-Phenylendiamin entstehenden dinaphtylirten Derivate geben in essigsaurer Lösung mit Nitrosodimethylanilin blaue bis violette *Farbstoffe*, welche Wolle in saurem Bade anfärben. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Tetraphenyltetraamidodinaphtylmethan. D. R.-P. Nr. 75806 [2]). — *Tetraphenyltetraamidodinaphtylmethan* liefert, in siedender alkoholisch-salzsaurer Lösung mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhitzt, leicht neue *blaue Farbstoffe.* Je nachdem, ob $1^1/_2$ oder 3 Mol. Nitrosodimethylanilin einwirken, erhält man einen schwer löslichen oder einen leicht löslichen Farbstoff. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe sauren Charakters aus Nitrosodialkyl-m-amidophenol. D. R.-P. Nr. 74519 [3]). — Ersetzt man in dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 71147 [4]) die dort genannten α-Naphtylaminsulfosäuren durch die $\alpha_1\alpha_2$- oder $\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure, so erhält man gleichfalls blaue *Wollfarbstoffe.* Ersetzt man das Diäthylamidophenol durch das Dimethylamidophenol, so resultiren röthere Farbstoffe. *Sd.*

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung eines grünblauen basischen Farbstoffes. D. R.-P. Nr. 75127 [5]). — Man führt *Methyldiphenylamin* (Siedep. 282°) in concentrirter salzsaurer Lösung in die Nitrosoverbindung über, fällt diese mit Kochsalz und erhitzt sie in 40 proc. Essigsäure mit Diäthyl-m-amidophenol. *Sd.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Induline. D. R.-P. Nr. 73115 vom 8. September 1891. [Zusatz zum D. R.-P. Nr. 69096 vom 28. Juli 1891 [6]).] — Nach dem Verfahren des Hauptpatents lassen sich auch die Zwischenproducte des D. R.-P. Nr. 62974 in wasserlösliche Induline überführen. Da die wasserlöslichen und die spritlöslichen Zwischenproducte dieselben Endproducte liefern, so erhitzt man direct die nach dem D. R.-P. Nr. 62974 erhaltenen Schmelzproducte mit Phenylendiamin. Die erhaltenen Farbstoffe färben in violetten bis blauen Tönen. *Min.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen basischen Azin-

---

[1]) Patentbl. 15, 888. — [2]) Daselbst, S. 632. — [3]) Daselbst, S. 380. — [4]) Daselbst 14. 1067. — [5]) Daselbst, S. 511. — [6]) Daselbst, S. 201.

farbstoffen. D. R.-P. Nr. 77116 vom 23. April 1892 [1]). — Wasserlösliche, blaue bis grüne, basische Azinfarbstoffe entstehen durch Einwirkung von salzsaurem Dimethylamidoazobenzol oder salzsaurem Diäthylamidoazobenzol auf Anilin, o-Toluidin, Diphenyl-m-phenylendiamin, o- oder p-Ditolyl-m-phenylendiamin, Phenyl-α-naphtylamin, o- oder p-Tolyl-α-naphtylamin, Diphenyl-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiamin, o- oder p-Ditolyl-$\beta_1\beta_4$-naphtylendiamin, Diphenyl-$\beta_1\beta_3$-naphtylendiamin, o- oder p-Ditolyl-$\beta_1\beta_3$-naphtylendiamin in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, wobei das salzsaure Dialkylamidoazobenzol in solchem Ueberschufs anzuwenden ist, dafs 2 Mol. desselben auf 1 Mol. eines Diamins oder $1^1/_2$ Mol. desselben auf 1 Mol. eines Monamins kommen. Die Farbstoffe eignen sich zum Färben und Drucken auf mit Tannin vorgebeizter Baumwolle und zeichnen sich durch grofse Licht- und Alkalibeständigheit aus. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung am Azinstickstoff alkylirter Induline. D. R.-P. Nr. 77226 vom 2. Juli 1892 [IV. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 66361 [2]).] — Das *$\alpha\beta$-Dimethyleurhodin*,

=N— —CH₃,
N= —N—
CH₃ CH₃

bildet sich, wenn an Stelle des im Hauptpatent genannten Phenyleurhodins das beim Verschmelzen der Amidoazoverbindung des p-Toluidins mit Monomethyl-α-naphtylaminchlorhydrat entstehende α-Methyleurhodin mit Jodmethyl und Holzgeist unter Druck erhitzt wird. Das *β-Methyleurhodin*,

=N— —CH₃,
HN= —N—
CH₃

wird erhalten, wenn man an Stelle der im Hauptpatent gekennzeichneten Methode der nachträglichen Einführung der farb-

[1]) Patentbl. 15, 862. — [2]) Daselbst, S. 862.

bildenden Methylgruppe in das Eurhodin diese gleichzeitig mit der Eurhodinbildung sich vollziehen läfst, indem man Amidoazoverbindungen des Monomethyl-p-toluidins mit α-Naphtylaminchlorhydrat verschmilzt. Beide Verbindungen färben Seide und tannirte Baumwolle orangeroth. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins. D. R.-P. Nr. 77228 vom 16. December 1892. [V. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 66361 [1]).] — Ein am Azinstickstoff alkylirtes Indulin, das *Amido-β-methyleurhodin*, entsteht, wenn man entweder a) an Stelle der in dem D. R.-P. Nr. 77226 genannten Amidoazoverbindungen des Monomethyl-p-toluidins eine Amidoazoverbindung des Methyl-m-toluylendiamins, $C_6H_3 . \overset{1}{CH_3} . \overset{2}{NH_2} . \overset{4}{NHCH_3}$, mit α-Naphtylamin verschmilzt, oder b) Naphtochinondichlorimid mit dem unter a) genannten Diamin condensirt, oder c) das durch Verschmelzen von Amidoazoverbindungen des m-Toluylendiamins mit α-Naphtylamin entstehende Amidoeurhodin mit Jodmethyl und Holzgeist unter Druck erhitzt. Der Farbstoff färbt bedeutend blauer als das β-Methyleurhodin. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung am Stickstoff alkylirter Induline. D. R.-P. Nr. 78222 vom 1. März 1894. [VI. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 66361 [2]).] — Homologe der in der Patentschrift Nr. 77226 beschriebenen Alkyleurhodine erhält man, wenn man Amidoazoverbindungen des Monomethyl- bezw. Monoäthyl-p-toluidins oder Amidoazoverbindungen des Dimethyl-p-toluidins und des Diäthyl-p-toluidins in reinem Zustande oder in Mischung mit den Amidoazoverbindungen des Monomethyl-p-toluidins bezw. Monoäthyl-p-toluidins mit den Chlorhydraten von α-Naphtylamin, Monomethyl-α-naphtylamin, Monoäthyl-α-naphtylamin oder Monobenzyl-α-naphtylamin verschmilzt. Soweit die Farbstoffe aus dialkylirten Producten entstehen, geht die Bildung derselben unter Abspaltung einer Alkylgruppe aus der als Ausgangsmaterial dienenden Amidoazoverbindung vor sich. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren der am Azinstickstoff alkylirten Induline. D. R.-P. Nr. 75017 vom 21. Juni 1892 [3]). — Die in der Patentschrift Nr. 66361 und deren Zusätzen beschriebenen, am Azinstickstoff alkylirten Induline, sowie deren in Wasser

[1]) Patentbl. 15, 863. — [2]) Daselbst, S. 1011. — [3]) Daselbst, S. 489.

ungenügend lösliche Monosulfosäuren liefern beim Behandeln mit sulfirenden Mitteln (concentrirte Schwefelsäure in der Wärme, rauchende Schwefelsäure) gelbrothe bis rothe, gut lösliche Di- und Polysulfosäuren, welche werthvolle Wollfarbstoffe sind. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Sulfosäure des am Azinstickstoff alkylirten Indulins $C_{23}H_{17}N_3$. D. R.-P. Nr. 75929 vom 28. Juni 1892. [III. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 66361 [1].] — Die in Wasser schwer lösliche Metamonosulfosäure des Indulins $C_{23}H_{17}N_3$ entsteht, wenn man in dem durch das D. R.-P. Nr. 66361 geschützten Verfahren das Indulin $C_{24}H_{19}N_3$, oder dessen Chlorhydrat durch das Indulin $C_{23}H_{17}N_3$, oder dessen Chlorhydrat ersetzt. *Min.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren des am Azinstickstoff alkylirten Indulins $C_{23}H_{17}N_3$. D. R.-P. Nr. 78043 vom 28. Juni 1892. [Zusatz zum D. R.-P. Nr. 75017 [2].] — Das Indulin $C_{23}H_{17}N_3$, dessen Salze oder schwer lösliche Metamonosulfosäure liefern, nach dem Verfahren des Hauptpatents sulfurirt, wasserlösliche Sulfosäuren, welche Wolle roth färben. *Min.*

Azthiazine.

C. D. Harries und E. Loewenstein. Ueber die Constitution der Carbizine [3]. — *Diphenyldimethylsulfocarbazid*, $[C_6H_5.N(CH_3).NH]_2CS$, bildet sich beim Erhitzen gleicher Theile Phenylmethylhydrazin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf dem Wasserbade. Farblose Krystalle. Schmelzp. 176° unter Zerfall. Wird von kalter, rauchender Salzsäure unter Veränderung gelöst. — *Diphenyldimethylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5.N(CH_3).CS.NH.N(CH_3).C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf käufliches, mit 40 Proc. Methylanilin versetztes Phenylmethylhydrazin. Grofse, rhombische Säulen vom Schmelzp. 113°, löslich in kaltem Alkohol, Aether, heifsem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — *Phenylmethylsulfosemicarbazid*, $C_6H_5.N(CH_3).NH.CS.NH_2$, wird aus Phenylmethylhydrazinsulfat und Rhodanammonium in absolutem Alkohol hergestellt. Mikroskopische Octaëder. Schmelzp. 187°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und warmem Chloroform, weniger in Aether und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol. — *Phenylmethylthiocarbizin*,

---

[1] Patentbl. 15, 659. — [2] Daselbst, S. 986. — [3] Ber. 27, 861—868.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}N(CH_3).N \\ \quad\;\, \cdot\cdot \\ S\text{———}CH\end{matrix}\quad \left[\text{nicht } C_6H_5.N\langle\begin{matrix}N.CH_3 \\ \cdot \\ CS\end{matrix}\right]$$ [1]),

bildet sich beim Kochen von Diphenyldimethylsulfosemicarbazid mit alkoholischer Salzsäure. Glänzende, schiefe Blättchen. Schmelzp. 123°. Identisch mit der von Fischer und Besthorn durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Phenylsulfocarbizin dargestellten Verbindung. Das *Hydrochlorat*, $C_8H_8N_2S.HCl$, krystallisirt in Nadeln, das *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{18}N_4S_2Cl_6Pt$, in mikroskopischen, gelben Nadeln, das *Aurochlorat* in gelben Nadeln, das *Pikrat*, $C_{14}H_{11}O_4N_5S$, gelbe Nadeln, schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Das *Phenylmethylthiocarbizoniumjodid*, $C_9H_{11}N_2SJ$, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Durch Einwirkung von Brom in der Kälte auf Phenylmethylthiocarbizin in Chloroformlösung entsteht das *Bromhydrat* des *Bromphenylmethylthiocarbizins*, $C_8H_7N_2BrS.HBr$, welches bei 250° unter Zersetzung schmilzt. Die freie bromirte Base bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 106°. — *Dinitrophenylmethylthiocarbizin*, $C_8H_6O_4N_4S$, entsteht beim Erwärmen der Base mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 auf 90 bis 100°. Orangegelbe Nadeln aus heifsem Eisessig oder Amylalkohol. Schmelzp. 250° unter Zersetzung. — Das *Phenylthiocarbizin*,

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}NH.N \\ \quad\;\, \cdot\cdot \\ S\text{——}CH\end{matrix}\quad \left(\text{nicht } C_6H_5.N\langle\begin{matrix}NH \\ \cdot \\ CS\end{matrix}\right),$$

wird durch schmelzendes Kali bei 225° schwer angegriffen; man erhält neben unveränderter Base das *Disulfid des o-Amidophenylmercaptans* vom Schmelzp. 93°, welches aus dem ursprünglich in der Schmelze enthaltenen o-Amidophenylmercaptan durch Oxydation an der Luft entsteht. Das *Phenylmethylthiocarbizin* liefert bei der Kalischmelze das *Disulfid des o-Methylamidophenylmercaptans*, $CH_3.NH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH.CH_3$, welches aus 50 Proc. Alkohol in goldgelben, vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 67 bis 68° krystallisirt, und in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich ist. Es liefert eine Nitrosoverbindung und wird durch Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wieder in das *o-Methylamidophenylmercaptan* verwandelt. Dasselbe ist ein in Säuren und Alkalien leicht lösliches Oel, welches durch Luft oder durch H_2O_2 zum Disulfid zurückoxydirt wird. — *Diphenylmethyläthylthiosemicarbazid*, $C_6H_5.N(C_2H_5).CS.NH.N(CH_3).C_6H_5$, bildet

---

[1]) Vgl. E. Fischer und Besthorn, Ann. Chem. **212**, 316; JB. f. 1882, S. 604 ff.

sich analog der Dimethylverbindung neben dem Carbazid vom Schmelzp. 176°. Farblose Blätter vom Schmelzp. 83 bis 84°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Aus Phenylmethylhydrazin, Anilin und CS_2 entsteht das *Diphenyldimethylsulfosemicarbazid* (Schmelzp. 154°) von E. Fischer. *Min.*

Triazin- und Tetrazingruppe.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Amidotriazinen aus Chrysoidinen durch Aldehyde. D. R.-P. Nr. 76491 vom 17. October 1893 [1]). — Nach Goldschmidt [2]) entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf o-Amidoazoverbindungen aus drei Kohlenstoff- und drei Stickstoffatomen bestehende Ringkörper. Wird diese Reaction auf eine Körperklasse angewendet, deren Repräsentanten dadurch charakterisirt sind, dafs sie neben der o-Amidoazogruppe noch eine weitere Amidogruppe enthalten, nämlich auf die Chrysoidine (d. h. diejenigen Producte, welche durch Einwirkung der Diazoverbindungen von Aminen oder deren Sulfo- und Carbonsäuren auf m-Diamine entstehen), so bilden sich farblose Basen

R'—N, N, R—C, H, N, NH_2,

die durch ihre grofse Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien ausgezeichnet sind, selbst beim Erhitzen mit concentrirter Mineralsäure unter Druck auf 170 bis 180° unverändert bleiben und sich leicht in Diazoverbindungen überführen lassen. Durch Sulfurirung werden sie in Sulfosäuren verwandelt, die sich gleichfalls diazotiren und kuppeln lassen, von denen einige aber noch die Eigenschaft besitzen, stark süfs zu schmecken. Aus Chrysoidin (salzsaures Salz des Diamidoazobenzols) und Benzaldehyd erhält man so eine in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 230° krystallisirende Base

C_6H_5—N, N, C_6H_5—C, H, N, NH_2,

[1]) Patentbl. 15, 747. — [2]) Ber. 24, 1001; JB. f. 1891, S. 1062 ff.

deren Sulfurirung je nach den besonderen Bedingungen entweder zu einer Mono- oder einer Disulfosäure führt. Auch Aldehyde der Fettreihe führen zu ähnlichen Producten. *Min.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Amidotriazinen aus Chrysoidinen durch Aldehyde. D. R.-P. Nr. 78006 vom 21. Februar 1894. [Zusatz zum D. R.-P. Nr. 76491 [1]).] — Aufser den im Hauptpatent unter dem Namen „Chrysoidine“ verstandenen Producten sind auch diejenigen Chrysoidine, welche aus tetrazotirten Diaminen oder deren Sulfosäuren durch Vereinigung mit 2 Mol. eines m-Diamins oder durch Vereinigung mit 1 Mol. eines m-Diamins und 1 Mol. eines anderen Componenten entstehen, zur Condensation mit einem Aldehyd der aromatischen und Fettreihe unter Bildung von Amidotriazinen befähigt. Das Triazin aus Tetrazodiphenyl und m-Phenylendiamin einerseits und Benzaldehyd andererseits ist ein hellgraues, in Säuren leicht lösliches Pulver; durch Einwirkung von Nitrit entsteht eine in Wasser schwer lösliche und sich in gelben Flocken ausscheidende Tetrazoverbindung. Aehnliche Eigenschaften hat auch das aus Benzidin, Salicylsäure und m-Toluylendiamin einerseits und Benzaldehyd andererseits erhältliche Triazin, ferner dasjenige aus $\beta_1\beta_4$-Naphtylendiamindisulfosäure, m-Toluylendiamin und Benzaldehyd. Das Triazin aus Tetrazoditolyl, m-Phenylendiamin und p-Nitrobenzaldehyd ist ein in verdünnten Mineralsäuren und Eisessig leicht lösliches, ziegelrothes Pulver; die Tetrazoverbindung ist tieforangeroth gefärbt. *Min.*

A. Pinner. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. [II. Mittheilung [2]).] — Die eingehendere Untersuchung der Reaction zwischen Benzimidoäther und Hydrazin hat ergeben, dafs aufser den in der I. Mittheilung [3]) erwähnten sechs Verbindungen noch zwei unter den Reactionsproducten aufzufinden sind und zwar Benzenylhydrazidin, $C_7H_9N_3$, und Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$. Beim Zusammenbringen von Benzimidoäther und Hydrazin entsteht zunächst *Benzenylhydrazidin*: $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + NH_2.NH_2 = C_6H_5.C(NH).NH.NH_2$. Die freie Base ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Das *Pikrat*, $C_7H_9N_3.C_6H_3O_7N_3$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen, dicken Prismen. Das *Benzoylbenzenylhydrazidin*, $C_6H_5.C(NH).NH.NH.CO.C_6H_5$, krystallisirt aus Spiritus in langen, glänzenden, dünnen, farblosen Prismen, die bei 188° nach voraufgegangener Abspaltung von

---

[1]) Patentbl. 15, 984. — [2]) Ber. 27, 984—1009. — [3]) JB. f. 1893, S. 1903.

Wasser schmelzen. Es besitzt schwach reducirende und stark basische Eigenschaften. Das Golddoppelsalz, $C_{14}H_{13}ON_3 . HAuCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen vom Schmelzp. 197°. Die Benzoylverbindung spaltet schon bei 120° Wasser ab und geht in das Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$, über; mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat, $C_{16}H_{13}ON_3$ (Schmelzp. 102°), des Körpers $C_{14}H_{11}N_3$, mit Natriumnitrit in saurer Lösung das Diphenylisazoxim, $C_{14}H_{10}ON_2$. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylhydrazidin entsteht glatt Phenyltetrazotsäure, $C_7H_6N_4$. Aus Benzenylhydrazidin und Glyoxal erhält man *Glyoxalendibenzenylhydrazidin*, $C_6H_5 . C(NH) . NH . N : CH . CH : N . NH . C(NH) . C_6H_5$, welches aus Methylalkohol in glänzenden, feinen, gelben Nadeln krystallisirt. Es ist in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt unter Zerfall bei ca. 220°. — Das Benzenylhydrazidin reagirt leicht mit einem zweiten Molekül Benzimidoäther unter Bildung von *Dibenzenylhydrazidin*, $C_6H_5 . C(NH) . NH . NH . C(NH) . C_6H_5$ oder $C_6H_5 . C(NH_2) : N . N : C(NH_2) . C_6H_5$. Dieser Körper entsteht als Hauptproduct der Reaction zwischen Benzimidoäther und Hydrazin, wenn man auf je 1 Mol. Hydrazin etwa $1^1/_2$ Mol. Imidoäther anwendet. Gelbe Blättchen. Beständig gegen Alkalien, unbeständig in saurer Lösung. Die wässerigen Lösungen der Salze scheiden unter NH_3-Abspaltung das Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$, aus. Das *Chlorhydrat* des Dibenzenylhydrazidins, $C_{14}H_{14}N_4 . 2HCl$, bildet weiße Prismen, das *Nitrat*, $C_{14}H_{14}N_4 . 2HNO_3$, weiße Prismen, schmilzt bei 114°, das *Pikrat*, $C_{14}H_{14}N_4 . 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Blättchen, bei 220°. *Diacetyldibenzenylhydrazidin*, $C_{14}H_{12}N_4(C_2H_3O)_2$, krystallisirt aus Essigäther in weißen Nadeln vom Schmelzp. 98°. — Das *Diphenyltriazol*, $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup N \text{———} \diagdown \\ \diagdown NH . N \diagup\end{matrix}C . C_6H_5$ (Bildung s. o.), krystallisirt aus Spiritus mit 1 Mol. Wasser in weißen Prismen. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Schmelzp. 188°. *Acetyldiphenyltriazol*, $C_{14}H_{10}N_3 . C_2H_3O$, krystallisirt aus Essigäther in Nadeln vom Schmelzp. 105°. — *Einwirkung von salpetriger Säure auf Dibenzenylhydrazidin.* Die Reaction verläuft in zwei verschiedenen Richtungen. Entweder wird das Dibenzenylhydrazidin in Benzenylhydrazidin und Benzonitril gespalten und ersteres in Phenyltetrazotsäure übergeführt; oder es wird aus dem Dibenzenylhydrazidin in seiner tautomeren Form zunächst das eine NH_2 in OH verwandelt und das so entstandene Product, $C_6H_5 . C(NH_2) : N . N : C(OH) . C_6H_5$, bei Anwesenheit überschüssiger salpetriger Säure in die Isonitrosoverbindung, $C_6H_5 . C(NH . NO) : N . N : C(OH) . C_6H_5$, übergeführt, welche durch Wasser

wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt wird, allmählich aber in $C_6H_5 . C(OH) : N . N : C(OH) . C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 . C\langle{}^{O}_{N . N}\rangle C . C_6H_5$ übergeht. — *Diphenyldihydrotetrazin*, $C_6H_5 . C\lessgtr{}^{NH . NH}_{N\text{———}N}\gtrless C . C_6H_5$, entsteht als Hauptproduct, wenn man etwa $1^1/_2$ Mol. Hydrazinsulfat auf 1 Mol. Benzimidoäther einwirken läfst. Es scheidet sich in langen, feinen, gelblichen, verfilzten Nadeln aus, wird durch den Sauerstoff der Luft zu rothem Diphenyltetrazin oxydirt, durch Zinkstaub und Eisessig in Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$, übergeführt. Mit Jodmethyl vereinigt sich das Diphenyldihydrotetrazin zu einem *Jodmethylat*, $C_{14}H_{12}N_4 . CH_3J$, farblose Prismen, welches bei 128° unter Zersetzung schmilzt. — Beim Kochen von Diphenyldihydrotetrazin mit concentrirter Salzsäure entsteht neben *Dibenzenylisazoxim*, $C_6H_5 . C\langle{}^{O}_{N . N}\rangle C . C_6H_5$, das *Diphenylisodihydrotetrazin*, $C_6H_5 . C\lessgtr{}^{N . NH}_{NH . N}\gtrless C . C_6H_5$, früher fälschlich als Benzenyliminonitril bezeichnet. Schmelzp. 258°. Das *Golddoppelsalz* des Diphenylisodihydrotetrazins, $C_{14}H_{12}N_4 . HCl . AuCl_3$, gelbe Nadeln, schmilzt bei 215°, die *Monoacetylverbindung*, $C_{16}H_{14}ON_4$, weifse Prismen, bei 267°, die *Diacetylverbindung*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, derbe Prismen, bei 215°, das *Jodmethylat*, $C_{14}H_{12}N_4 . CH_3J$, derbe Prismen, bei 150°. Durch salpetrige Säure wird das Diphenylisodihydrotetrazin in Diphenyltriazol übergeführt. Das *Dibenzenylisazoxim* oder *Diphenylbiazoxol*, $C_{14}H_{10}ON_2$, entsteht auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzoylbenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{13}ON_3$, und auf Dibenzenylhydrazidin, $C_{14}H_{14}N_4$. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in grofsen, irisirenden Blättchen vom Schmelzp. ca. 80°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 140° und destillirt oberhalb 360° ohne Zersetzung. Ziemlich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Ligroin löslich. Fast unlöslich in Wasser, in Säuren und in Alkalien. Liefert eine charakteristische *Silbernitratverbindung*, $C_{14}H_{10}ON_2 . AgNO_3$, welche aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 275° krystallisirt. — Das *Diphenyltetrazin*, $C_6H_5 . C\lessgtr{}^{N : N}_{N . N}\gtrless C . C_6H_5$, liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge die Verbindung $C_6H_5 . CH : N . N : C(OH) . C_6H_5$, derbe, farblose Prismen vom Schmelzp. 206°. — Die Bildungsweise des *Dibenzimidins*, $C_{14}H_{13}N_3$, aus Benzenylhydrazidin ist noch nicht sichergestellt. Das *Triacetyldibenzimidin*, $C_{14}H_{10}N_3(C_2H_3O)_3$,

Prismen, schmilzt bei 94°, das *Goldsalz*, $C_{14}H_{13}N_3.HAuCl_4$, bei 145°. *Min.*

A. Pinner und N. Caro. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther[1]). — Verfasser haben die bei der Einwirkung von Hydrazin auf p-Tolenylimidoäther, $C_7H_7.C(NH).OC_2H_5$, entstehenden Producte untersucht. *p-Tolenylhydrazidin*, $C_7H_7.C(NH).NH.NH_2$, bildet sich neben dem Ditolenylhydrazidin (s. u.) bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tolenylimidoäther. Lange Prismen vom Schmelzp. 75 bis 77° unter Zersetzung, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Zieht aus der Luft Kohlensäure an und wirkt stark reducirend. Das Carbonat, $(C_8H_{11}N_3)H_2CO_3$, Prismen, schmilzt bei 100°, das Pikrat, gelbe Nadeln, bei 162°, das Nitrat, Prismen, bei 106° unter Zersetzung. Beim Kochen der salzsauren Lösung des Hydrazidins mit Benzaldehyd erhält man *Benzylidentolenylhydrazidin*, $C_7H_7.C(NH).NH.N:CH.C_6H_5$, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 154° krystallisirt. In alkalischer Lösung erhält man aus Benzaldehyd und Hydrazidin *benzoësaures Tolenylhydrazidin*, $C_8H_{11}N_3.C_7H_6O_2 + H_2O$, weifse Prismen vom Schmelzp. 244°. — *Glyoxalenditolenylhydrazidin*, $C_7H_7.C(NH).NH.N:CH.CH:N.NH.(NH)C.C_7H_7$, aus salzsaurem Hydrazidin und Glyoxalnatriumbisulfit. Gelbe Blättchen vom Schmelzp. 252°. Schwer löslich oder unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. — *p-Tolyltetrazotsäure*, $C_7H_7.C\left\langle\begin{matrix}N{-}N\\ \vdots \\ NH.N\end{matrix}\right.$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Tolenylhydrazidin. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 234°. Das Silbersalz, $C_8H_7N_4Ag$, verpufft oberhalb 250°. Die Tolyltetrazotsäure entsteht auch aus Tolenylhydrazidin und Diazobenzolchlorid und liefert mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge von Acetyltolylamidin und Ditolylmethylkyanidin. — *Benzoyltolenylhydrazidin*, $C_{15}H_{15}ON_3$, entsteht beim Schütteln einer mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung von Tolenylhydrazidincarbonat mit Benzoylchlorid. Farblose Blätter aus Spiritus. Löslich in Mineralsäuren und in Alkalien. Verliert beim Erhitzen auf 120° 1 Mol. Wasser unter Bildung von *Phenyltolyltriazol*, $C_7H_7.C\left\langle\begin{matrix}N\\ NH.N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$, welches aus Spiritus in weifsen Blättchen vom Schmelzp. 170° krystallisirt. — *Toluyltolenylhydrazidin*, $C_{16}H_{17}ON_3$, entsteht aus p-Toluylchlorid und Tolenylhydrazidin

---

[1]) Ber. 27, 3273—3291.

und geht beim Erhitzen in das Ditolyltriazol (s. u.) über. — *Ditolenylhydrazidin*, $C_7H_7.C(NH_2):N.N:(NH_2)C.C_7H_7$, wird bei der Darstellung des Tolenylhydrazidins erhalten und entsteht auch leicht aus Tolenylimidoäther und Tolenylhydrazidin. Krystallisirt aus Spiritus oder Aceton in hellgelben Blättchen und ist nicht in Wasser, sehr schwer in heifsem Spiritus oder Aceton löslich. Beständig gegen Alkalien, zersetzt sich durch Säuren in Ammoniak und Ditolyltriazol. Schmelzp. 196°. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$, bildet durchsichtige Nadelsterne. Das Platindoppelsalz bildet gelbrothe Prismen, das Golddoppelsalz, mikroskopische, ziegelrothe Prismen, schmilzt bei 154 bis 155°, das Nitrat, rhombische Prismen, bei 123°. — *Diacetylditolenylhydrazidin*, $C_{16}H_{16}N_4(C_2H_3O)_2$, aus Ditolenylhydrazidin durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten, bildet weifse Nadeln vom Schmelzp. 185°. — Durch Behandeln einer Lösung von Ditolenylhydrazidin in verdünnter Essigsäure mit Natriumnitrit erhält man neben Tolunitril *Tolyltetrazotsäure*, $C_8H_8N_4$. Operirt man mit einer salzsauren Lösung des Ditolenylhydrazidins, so erhält man neben Tolyltetrazotsäure das *Chorhydrat des Toluyltolenylhydrazidins*, $C_{16}H_{17}ON_3.2HCl$, welches farblose Prismen vom Schmelzp. 203° bildet. Bei Anwendung von überschüssigem Natriumnitrit erhält man aus salzsaurem Ditolenylhydrazidin das *Chlorhydrat des Toluylnitrosotolenylhydrazidins*, $C_7H_7.C(N.NO):NH.NH.CO.C_7H_7.HCl + {}^1/_2H_2O$, welches farblose Prismen vom Schmelzp. 119° unter Zersetzung bildet. Das freie *Toluyltolenylhydrazidin*, $C_{16}H_{17}ON_3$, krystallisirt aus Spiritus in farblosen Prismen, spaltet bei 120° Wasser ab und geht in *Ditolyltriazol*,

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup N \diagdown\\ \diagdown NH-N \diagup\!\!\!\!\diagup\end{matrix}C.C_7H_7,$$

über. Dieses Triazol entsteht auch durch Erhitzen des Ditolenylhydrazidins mit Eisessig und krystallisirt aus Spiritus in farblosen Prismen vom Schmelzp. 248°; das Silbersalz, $C_{16}H_{14}N_3Ag$, weifse Nadeln, zersetzt sich bei ca. 240°. Die *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{14}N_3.C_2H_3O$, bildet weifse Prismen vom Schmelzp. 129 bis 130°. — *Ditolyldihydrotetrazin*,

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup N - N \diagdown\!\!\!\!\diagdown\\ \diagdown NH.NH \diagup\end{matrix}C.C_7H_7,$$

entsteht als Hauptproduct der Reaction zwischen Tolenylimidoäther und Hydrazin, wenn man etwa $1^1/_2$ Mol. Hydrazinsulfat auf jedes Molekül salzsauren Imidoäthers anwendet. Krystallisirt aus Spiritus in langen, gelben Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Spiritus, Aceton, Benzol sind und bei 235° unter Oxydation zum Tetrazin schmelzen. Durch Oxydationsmittel wird es sofort in das Tetrazin über-

geführt, und es entsteht aus letzterem beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig. Beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es jedoch in eine Base, $C_{16}H_{14}N_3$, vom Schmelzp. 241°, übergeführt, von der noch nicht nachgewiesen werden konnte, ob sie mit Ditolyltriazol identisch oder isomer ist. Beim Kochen des Ditolyldihydrotetrazins mit Salzsäure entsteht ein Gemenge von Ditolylisodihydrotetrazin und Ditolylbiazoxol. Das *Ditolylisodihydrotetrazin*, $C_7H_7.C\lessgtr{}^{N-NH}_{NH-N}\gtrless C.C_7H_7$, krystallisirt aus Spiritus in weifsen Prismen vom Schmelzp. 295° und ist unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Spiritus und Aceton. Das Golddoppelsalz (Nädelchen) schmilzt bei 183°. Das *Ditolylbiazoxol* (Ditolenylisazoxim), $C_7H_7.C\lessgtr{}^{O}_{N-N}\gtrless C.C_7H_7$, entsteht in gröfserer Ausbeute, wenn Ditolyldihydrotetrazin mit alkoholischer Kalilauge zersetzt wird, und bildet sich endlich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Toluyltolenylhydrazidins. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 233 bis 234°, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in Spiritus und Aceton. Giebt mit Silbernitrat die Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2.AgNO_3$ (Nadeln). — *Ditolyltetrazin*, $C_7H_7.C\lessgtr{}^{N=N}_{N-N}\gtrless C.C_7H_7$, entsteht aus der Dihydroverbindung durch Oxydation mit Eisenchlorid und krystallisirt aus Aceton in dunkelrothen Nadeln oder Blättern vom Schmelzp. 233°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr leicht löslich in Benzol. — Aus Tolenylimidoäther und Hydrazin wurde auch *Ditolenylimidin* erhalten, $C_{16}H_{17}N_3$, welches aus Spiritus in Nadeln vom Schmelzp. 161° krystallisirt. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{17}N_3.HCl + H_2O$, weifse Nadeln, schmilzt bei 252°, das Nitrat bei 155°, das Golddoppelsalz, Schüppchen, bei 148°, die *Triacetylverbindung*, $C_{22}H_{23}O_3N_3$, farblose Nadeln aus Essigäther, bei 117°. *Min.*

Diazoverbindungen.

C. Schraube u. C. Schmidt. Diazoverbindungen und Nitrosamine[1]). — Die Verfasser haben nicht allein die Existenz der Nitrosaminform für das Diazobenzol nachgewiesen, sondern auch das Phenylnitrosamin als beständiges Alkalisalz dargestellt. Diese

[1]) Ber. 27, 514—523.

Umwandlung der Diazoverbindungen geht aber keineswegs gleich leicht vor sich. Während bei dem p-Nitroanilin die Diazoform, $NO_2 . C_6H_4N:N.OH$, unter dem Einflufs von Alkalien sehr leicht in das Nitrosamin, $NO_2 . C_6H_4 . NH . NO$, übergeht, findet dies bei dem Diazobenzolchlorid relativ schwer statt. Ebenso äufsern sich bemerkenswerthe Unterschiede beim Ansäuern der verschiedenen Nitrosaminsalze. Das Paranitrophenylnitrosamin scheidet sich zuerst als krystallinische, ziemlich beständige Verbindung ab, die sich nur allmählich in die Diazoverbindung zurückverwandelt; das Phenylnitrosamin hingegen scheint nicht existenzfähig zu sein, denn beim Uebersättigen mit Essigsäure erhält man sofort Diazobenzolacetat. Eine weitere Verschiedenheit liegt in dem Verhalten der Salze des Phenylnitrosamins und des p-Nitrophenylnitrosamins gegen alkalische Lösungen von Phenolen. Beide bilden direct keine Farbstoffe. Aber die Mischung der alkalischen Lösung des p-Nitrophenylnitrosamins mit einer eben solchen von β-Naphtol scheidet beim Erwärmen allmählich Farbstoff ab, ebenso verhalten sich die gemischten Lösungen bei längerem Stehen unter Luftabschlufs, andererseits entwickelt eine frisch bereitete Mischung auf Papier vertheilt und der Einwirkung der Kohlensäure der Luft ausgesetzt sehr langsam den Farbstoff. Die Salze des Phenylnitrosamins bilden unter denselben Verhältnissen weder beim Erwärmen noch bei längerem Stehen unter Luftabschlufs Farbstoff, entwickeln dagegen sofort den Farbstoff, wenn man die Mischung mit alkalischer Naphtollösung, auf Papier ausgebreitet, der Luftkohlensäure aussetzt. Nach diesen Eigenschaften des Phenylnitrosamins konnte die Annahme v. Pechmann's und Bamberger's, dafs Diazobenzol bei der Einwirkung auf Aceton in kalter, essigsaurer oder alkalischer Lösung sich zuvor in Phenylnitrosamin umlagere, wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben; in der That konnten die Verfasser constatiren, dafs Phenylnitrosaminnatrium in alkoholischer Lösung weder auf Aceton, noch Acetessigsäure oder Acetondicarbonsäure einwirkt. *Paranitrophenylnitrosaminnatrium* entsteht beim Eintragen einer aus 138 g p-Nitroanilin hergestellten 10proc. Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid in etwa 4 Liter auf 50 bis 60° erwärmte 18proc. Natronlauge und scheidet sich alsbald nach der Mischung in goldgelben Blättchen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol erhält man ein analysenreines Präparat von der Zusammensetzung $NO_2 . C_6H_4 . N . NaNO + H_2O$. Es wurden noch weiter dargestellt das Kalium-, Baryum- und Calciumsalz

durch Eintragen der Diazolösung in die Lösung bezw. Suspension der Alkalien oder alkalischen Erden. Das Silbersalz entsteht durch Umsetzung von Silbernitrat mit Nitrosaminnatrium als unlöslicher Niederschlag. Der explosive Charakter der Diazoverbindungen ist den Nitrosaminen verloren gegangen, sie lassen sich ohne Zersetzung längere Zeit auf 180° erhitzen und beginnen erst bei 250° sich allmählich zu verändern. In analoger Weise lassen sich auch die Diazoverbindungen des o- und m-Nitroanilins in die Nitrosaminsalze überführen, die aber im Vergleich zu ersterem bedeutend leichter löslich sind. *Paranitrophenylnitrosamin* erhält man als blafsgelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag beim Neutralisiren einer eiskalten, wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Essigsäure und kann gesammelt und mit Eiswasser gewaschen werden. Mit alkalischer Naphtollösung bildet es keinen Farbstoff. Beim Erwärmen zersetzt es sich, desgleichen beim Trocknen, in Eiswasser dagegen ist es längere Zeit haltbar. *Paranitrodiazobenzolchlorid* aus *Paranitrophenylnitrosaminnatrium*. Versetzt man die eiskalte Lösung des Nitrosaminsalzes mit 2 Mol. Salzsäure, so fällt zunächst das freie Nitrosamin aus, das sich erst nach einigen Stunden unter Umwandlung in Diazochlorid löst. Bei 20° geht die Lösung zwar wesentlich rascher, aber immer noch träge vor sich. Kleine Mengen von Nitrit beschleunigen dagegen in sehr bemerkenswerther Weise die Lösung. *p-Nitromonomethylanilin* aus p-Nitrophenylnitrosaminnatrium. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung des Nitrosaminsalzes in Holzgeist bei gewöhnlicher Temperatur oder besser bei 50 bis 60° erhält man beim Verdünnen mit Wasser ein Product, das durch Abspaltung der Nitrosogruppe in p-Nitromonomethylanilin übergeht. Schmelzp. 151°. Die saure Lösung der Base giebt auf Zusatz von Nitrit ein aus Holzgeist in verfilzten, weifsen Nadeln krystallisirendes Nitrosamin. Schmelzp. 101,5°. Das schon von Griefs beschriebene *Diazobenzolkalium* haben die Verfasser ohne besondere Schwierigkeit dargestellt, indem sie die etwa 10 proc. Lösung von 1 Gew.-Thl. Diazobenzolchlorid unter lebhaftem Rühren in 100 Gew.-Thle. einer 67 proc. Kalilauge eintropften und die entstandene schwach gelbe Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation erwärmten. Bei Verwendung einer 80 proc. Kalilauge genügt die 25 fache Menge derselben. Die Rückbildung von Diazobenzolchlorid erfolgt quantitativ, weshalb in der Reactionsmasse keine fremden Körper enthalten sein können. *Phenylnitrosaminkalium* entsteht, wenn man eine etwa 15 proc. Diazobenzolchloridlösung bei 0° in die etwa $1^1/_2$ fache

Menge einer 75 proc. Kalilauge einträgt und das Gemisch in einem Silbertiegel rasch auf 130° erhitzt. Der alsbald entstehende Krystallbrei wird dann noch auf 140° erhitzt und nach dem Abkühlen auf 100° mit dem halben bis ganzen Gewicht heifsen Wassers gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt nach dem Erkalten das Kaliumsalz in glänzenden, gelblichen Blättern aus. Behufs weiterer Reinigung löst man die Krystalle in Alkohol von 40 bis 50° und versetzt mit dem doppelten Volum Aether, wobei man nach kurzer Zeit das Salz in silberglänzenden Blättern erhält. Die Ausbeute ist quantitativ. Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, zersetzt es sich unter sehr schwacher Verpuffung; die bei dem gleichen Versuch etwas lebhafter vor sich gehende Zersetzung des Nitrophenylnitrosaminnatriums ist wohl auf die Anwesenheit der Nitrogruppe zurückzuführen. Durch Methyliren dieses Salzes mittelst Methyljodid erhält man das Nitrosamin des Methylanilins und daraus durch Abspaltung der Nitrosogruppe das Monomethylanilin selbst. *Kb.*

Eug. Bamberger. Ueber Diazobenzolsäure[1]). III. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Das Oxydationsproduct des Diazobenzols, die *Diazobenzolsäure*[2]), ist das *Anilid* der *Salpetersäure*. Die vom Verfasser für die Säure angegebene *Phenylnitramin*formel, $C_6H_5.NH.NO_2$, erklärt in genügender Weise ihre Eigenschaften, wie die ausgeprägte Säurenatur, die Zerlegbarkeit in Anilin und Salpetersäure, sowie die Umlagerung in Nitroanilin. Zur Stütze der Phenylnitraminformel werden in dieser Arbeit weitere Thatsachen angeführt. Zunächst wird für die Darstellung der Diazobenzolsäure durch Oxydation des Diazobenzols mit Ferricyankalium ein vereinfachtes Verfahren angegeben. Die *Alkalisalze* der Säure fallen in Form glänzend weifser Blättchen aus beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Natrium- resp. Kaliumäthylat. Das Natriumsalz ist in Alkohol leichter löslich, als das Kaliumsalz. *Umlagerung* der *Diazobenzolsäure*. In gleicher Weise wie durch Temperaturerhöhung oder Mineralsäuren erleidet die Säure auch beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung derselben eine Umlagerung in die Chlorhydrate von o- und p-Nitroanilin. Aber für diese Atomwanderung bedarf es nicht einmal eines chemischen Eingriffes, sondern es genügt bereits eine andauernde *Belichtung*. Die Ueberführung von Diazobenzolsäure in Phenylhydrazin läfst sich leicht bewerkstelligen

[1]) Ber. 27, 359—379. — [2]) Ber. 26, 482; JB. f. 1893, S. 1910.

mittelst Natriumamalgam, wobei noch Anilin, Ammoniak und zwei andere Producte, die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und getrennt, aber wegen Mangels an Material nicht untersucht werden konnten, entstehen. Bei Anwendung anderer Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zink und Kalilauge, Eisenvitriol und Ammoniak, Zink und Essigsäure oder alkoholisches Schwefelammonium wurde kein Phenylhydrazin erhalten. Durch Behandlung des Natriumsalzes der Säure mit Jodmethyl erhält man α- und *β-Diazobenzolsäuremethylester.* Der α-Ester krystallisirt aus Aether in glänzenden, compacten Prismen, aus Ligroin in flachen, atlasglänzenden, breiten Nadeln oder naphtalinähnlichen Blättchen. Schmelzp. 38,5 bis 39,5°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, geruchlos, gegen Licht unempfindlich und mit Dampf unzersetzt flüchtig. Eisessig-α-naphtylamin verändert ihn zunächst nicht, erst nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln tritt Färbung auf oder im directen Sonnenlichte nach einigen Stunden. Mit concentrirter Schwefelsäure verpufft er und löst sich mit brauner Farbe. Gegenüber verseifenden Agentien ist er sehr beständig. Beim Kochen mit 30 proc. Schwefelsäure oder besser beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Ligroinlösung des Esters tritt Umlagerung in *o-* und *p-Nitromonomethylanilin*, sowie in geringem Maſse auch Spaltung im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{<}^{CH_3}_{NO_2} + HCl = C_6H_5N{<}^{CH_3}_{H} + NO_2Cl$$

ein. In der sauren Flüssigkeit fanden sich auſserdem noch geringe Mengen anderer Substanzen mit Nitrophenoleigenschaften. Anilin war dagegen selbst nicht in Spuren nachweisbar. *o-Nitromonomethylanilin*, mit Wasserdampf leichter flüchtig, als die p-Verbindung, krystallisirt aus Ligroin in orangerothen, bläulich violett schimmernden Nadeln, die bei 35 bis 36° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In concentrirten Säuren löst es sich farblos auf und fällt auf Zusatz von Wasser in gelben Krystallen wieder aus. Das *Nitrosamin*, $NO_2 . C_6H_4 . N(NO) . CH_3$, das auf Zusatz von Natriumnitrit zur concentrirten, salzsauren Lösung der Base ausfällt, ist farblos und ölig. *p-Nitromonomethylanilin* krystallisirt in stark glänzenden, ledergelben, breiten Prismen oder Blättchen, die bei 150 bis 151° schmelzen und sich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether und Aceton leicht, in Wasser und Ligroin schwer lösen. Charakteristisch ist das violette Leuchten der Krystalle. Das *Nitrosamin* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weiſsen Nadeln, Schmelzp. 101 bis 102°. Durch Erhitzen mit Kalihydrat zerfällt der α-Ester bei 180°, wobei

Methylanilin neben wenig Anilin, Methylamin und Ammoniak, offenbar durch Zersetzung der secundären Base entstanden, überdestilliren, während die Schmelze salpetrige Säure resp. Salpetersäure enthält. Bei der Reduction des Esters mit Zinkstaub und Eisessig erhält man Ammoniak, Methylanilin und asymmetrisches Methylphenylhydrazin. Die beiden letzteren Basen wurden nach der Methode von Hinsberg [1]) mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid getrennt. Das *Benzolsulfomethylanilid* [2]) schmolz bei 78 bis 79°. Das *Benzolsulfomethylphenylhydrazid*, $C_6H_5.SO_2.NH.N(CH_3)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden Krystallnädelchen vom Schmelzp. 131,5 bis 132°. Verwendet man bei dieser Reduction nur wenig Zinkstaub, so gelingt es, das Zwischenproduct, das Methylphenylnitrosamin, zu erhalten. Die erwähnten Reactionen des α-Methylesters bilden den Beweis, dafs er das Methylanilid der Salpetersäure oder Phenylmethylnitramin, $C_6H_5N(CH_3).NO_2$, ist. Der *β-Diazobenzolsäuremethylester*, $C_6H_5.N:N.OOCH_3$, entsteht neben dem α-Ester bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Natrium- oder besser auf das Silbersalz der Diazobenzolsäure und bildet ein gelbes Oel, das schwer von dem isomeren α-Ester völlig zu isoliren ist. Der β-Ester riecht angenehm heliotropartig, zersetzt sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und färbt sich, wie eine Diazoverbindung, mit Eisessig-α-naphtylamin momentan rothviolett. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren tritt unter stürmischer Gasentwickelung Zersetzung ein. Beim Kochen mit 30 proc. Schwefelsäure entstehen salpetrige Säure, Stickstoff und Stickoxyd, sowie o- und p-Nitromethylanilin, Anilin, Methylanilin, sehr geringe Mengen von Hydroxylamin und Spuren nitrophenolartiger Körper. Bei der Reduction des β-Esters mit Zinkstaub und Eisessig wurden isolirt: Anilin, Methylanilin, Nitrosamin des Methylanilins und Spuren von Ammoniak. Obwohl eine vollständige Reinigung bisher nicht gelungen ist, glaubt Verfasser doch auf Grund der erwähnten Eigenschaften, dem β-Ester die Formel $C_6H_5N:NOOCH_3$ ertheilen zu können. Analog dem α-Methylester entsteht aus dem Natriumsalz der Diazobenzolsäure bei der Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid der *α-Diazobenzolsäureparanitrobenzylester*:

$$C_6H_5.N:N{O_2 \atop CH_2.C_6H_4.NO_2}$$

Derselbe krystallisirt in breiten, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 99,5°, die in kaltem Alkohol und Ligroin nur schwer löslich sind.

[1]) Ber. 23, 2963; JB. f. 1890, S. 1760. — [2]) Ann. Chem. 273, 23; vgl. auch JB. f. 1893, S. 1123.

Die Umlagerung des Esters in *o-Nitro-p-nitrobenzylanilin* erfolgt am einfachsten durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eingiefsen in Wasser. Die Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 138°. Im Hinblick darauf, dafs bei Alkylirungen häufig Atomverschiebungen vorkommen, wurde die Entstehung des Phenylnitramins aus der Diazobenzolsäure noch nicht als genügender Beweis erachtet für das Vorhandensein einer Imidgruppe in der Säure. Es wurde deshalb auf anderem Wege noch die Imidgruppe festzuhalten gesucht. Die gewöhnlichen für diesen Zweck verwendeten Mittel, wie Säureanhydride, Phenylsenföl, Benzoylchlorid und Natronlauge u. s. w., veränderten die Säure nicht. Phenylcyanat reagirt sehr heftig unter Verpuffung und Bildung einer schwarzen, verkohlten Masse. o-Tolylcyanat wirkt nicht so heftig ein, aber auch nicht in der gewünschten Weise, denn es tritt keine Anlagerung unter Bildung eines Harnstoffs ein, sondern der Säure werden die Bestandtheile des Wassers entzogen, wobei sie tiefgreifend zersetzt wird. Unter den Reactionsproducten befanden sich unveränderte Säure, o-Ditolylharnstoff und Diphenyl. Hingegen führte die Behandlung mit Chlorkalk zu einem Resultat. Wenn man zu einer verdünnten essigsauren Lösung der Säure Chlorkalklösung setzt, so fällt *Diazobenzolsäurechlorimid* in Form eines gelben, schnell dunkel werdenden Oeles aus, das sehr unbeständig ist, eine salzsaure Jodkaliumstärkelösung in der Kälte blau, eine alkoholische Dimethylanilinlösung roth, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure tiefgrün färbt. Nach eintägigem Aufbewahren zeigt das Chlorimid diese Reactionen nicht mehr, da es inzwischen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5\cdot N<^{Cl}_{NO_2} = Cl\cdot C_6H_3<^{NO_2}_{NH_2}$$

eine Umlagerung in *p-Chlor-o-nitroanilin* und eine Verbindung, die aus Wasser in schwefelgelben Nadeln krystallisirt, bei 104° schmilzt und wahrscheinlich das stellungsisomere *o-Chlor-p-nitroanilin* ist, erfährt. — In einem Anhange berichtet Verfasser noch über die Methylirung von o- und p-Nitroanilin. Die hierbei erhältlichen Derivate[1]) sollten zum Vergleich dienen mit den Umlagerungsproducten des Diazobenzolsäuremethylesters, dem o- und

[1]) Hempel, J. pr. Chem. [2] **41**, 164; JB. f. 1890, S. 979; Kehrmann u. Messinger, J. pr. Chem. [2] **46**, 566; JB. f. 1892, S. 1148; Meldola u. Salmon, Chem. Soc. J. **53**, 774; JB. f. 1888, S. 1082.

p-Nitromethylanilin. o-Nitroanilin giebt in der That beim Erhitzen während sechs Stunden mit Jodmethyl und Methylalkohol ein Monomethylderivat, das mit dem aus Diazobenzolsäureester erhaltenen o-Nitromethylanilin identisch ist. p-Nitroanilin verwandelt sich dagegen bei gleicher Behandlung in das Dimethylderivat. Um das monomethylirte p-Nitroanilin zu erhalten, darf nicht länger als $1^1/_4$ Stunde auf 95° erhitzt werden. Zur Trennung von gleichzeitig entstandenem p-Nitrodimethylanilin führt man die secundäre Base mit Nitrit in das Nitrosamin über und zersetzt letzteres nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol mit Salzsäure. Das so dargestellte Product war ebenfalls identisch mit dem zweiten Umlagerungsproduct des Diazobenzolsäureesters. *Kb.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diazobenzolsäure[1]. D. R.-P. Nr. 77397. — Man erwärmt zur Darstellung von *Diazobenzolsäure* die Lösung des Diazobenzols mit Alkalien und oxydirt erst die gebildete Isodiazobenzolverbindung mit Ferricyankalium. *Sd.*

Eug. Bamberger. Nitrirung des Anilins[2]. IV. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die Diazobenzolsäure hat Verfasser synthetisch durch directe Nitrirung des Anilins mit Stickstoffpentoxyd dargestellt: $2\,C_6H_5NH_2 + N_2O_5 = 2\,C_6H_5NH.NO_2 + H_2O$. Neben der durch die Gleichung ausgedrückten Reaction spielen sich offenbar noch einige Nebenreactionen ab, da aufser der als Hauptproduct entstehenden Diazobenzolsäure sich noch Anilinnitrat, Diazobenzolnitrat, Diazoamidobenzol, o- und p-Nitroanilin, sowie vielleicht Spuren von Azobenzol vorfinden. Diazobenzolnitrat und Diazoamidobenzol sind jedenfalls entstanden in Folge des Auftretens von Stickstoffdioxyd, das sich aus dem Salpetersäureanhydrid schon bei relativ niederer Temperatur bildet. Die Ausbeute an Diazobenzolsäure, 3,8 g aus 50 g Anilin, würde zweifellos eine bessere werden, wenn der Zerfall des Pentoxydes verhindert werden könnte. Unter dem Einflufs von Mineralsäuren wandert bekanntlich die NO_2-Gruppe der Diazobenzolsäure aus der Seitenkette in den Kern unter Bildung von Nitroanilinen:

$$C_6H_5NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2}.$$

In Folge dessen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs auch bei dem üblichen Nitrirungsprocefs die NO_2-Gruppe zunächst in die Seitenkette eintritt und erst von da durch den Einflufs der Säure in

[1] Patentbl. 15, 884. — [2] Ber. 27, 584—587.

den Benzolkern wandert. Dafs die in der Seitenkette befindlichen Wasserstoffatome ja reactionsfähiger sind, ist bekannt, ferner, dafs die Substitution in der Seitenkette stattfindet, sobald man freie Mineralsäuren ausschliefst, so z. B. geht das Phenol in Phenylschwefelsäure, $C_6H_5O.SO_3H$, über, wenn man statt Schwefelsäure Kaliumpyrosulfat zur Sulfurirung verwendet. Auf dieselbe Weise läfst sich vielleicht auch erklären, dafs aromatische Basen durch Diazokörper bei Abwesenheit von Mineralsäuren in Diazoamido-, sonst aber in Amidoazokörper übergeführt werden. *Kb.*

Eug. Bamberger. Diazobenzolsäure aus Nitrylchlorid und Anilin [1]). V. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Nachdem die Diazobenzolsäure als das Anilid der Salpetersäure erkannt war, versuchte Verfasser dieselbe aus *Nitrylchlorid* und Anilin synthetisch herzustellen. Das genannte Säurechlorid, dessen Existenzfähigkeit noch nicht sicher erwiesen ist, wurde nach drei verschiedenen Methoden gewonnen. a) Das nach Williamson [2]) aus Chlorsulfonsäure und Salpeter erhaltene Nitrylchlorid wurde in eine durch Kältemischung gekühlte ätherische Lösung von Anilin eingeleitet. Hierbei wurden aus 41 g Anilin nur 0,3 g reine Diazobenzolsäure und ferner Diazoamidobenzol, o-Nitroanilin und Azobenzol isolirt. b) Das nach Exner [3]) aus Silbernitrat und Phosphoroxychlorid erhaltene Gas wurde ebenfalls in die gekühlte ätherische Lösung des Anilins eingeleitet. Aus 50 g Anilin wurden hierbei 0,05 g Diazobenzolsäure erhalten und ferner nur Diazoamidobenzol. c) Das nach Hasenbach [4]) aus Stickstoffdioxyd und Chlor bei schwacher Rothgluth erhaltene Nitrylchlorid lieferte beim Einleiten in die gekühlte ätherische Lösung des Anilins keine Diazobenzolsäure. Der im Aether ausgeschiedene Niederschlag bestand aus Anilin- und Diazobenzolsalz, sowie dem Hauptproduct der Reaction, Diazoamidobenzol, ferner aus Azobenzol und vielleicht sehr kleinen Mengen von o-Nitroanilin. Das auf diese Weise gewonnene Nitrylchlorid wird wohl im Wesentlichen Nitrosylchlorid gewesen sein. d) Das aus Nitrosylschwefelsäure und Kochsalz entwickelte Nitrosylchlorid lieferte beim Einleiten in die ätherische Lösung des Anilins auch keine Diazobenzolsäure, sondern Anilinchlorhydrat, Diazobenzolchlorid und Diazoamidobenzol. e) Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die ätherische Lösung des Anilins entstand keine Diazobenzolsäure, sondern Anilin- und Diazobenzolnitrat, Diazoamidobenzol und ferner geringe Mengen

---

[1]) Ber. 27, 668—671. — [2]) Ann. Chem. 92, 242. — [3]) Wien. Akad. Ber. 65, 120. — [4]) J. pr. Chem. [2] 4, 1; JB. f. 1871, S. 237.

von
der
An
ein
un
Sa
ge
ni
ei

...lt. Demnach entsteht neben der Diazobenzolsäure noch ...sobenzol, während die untersalpetrige Säure als salpetrige ...e auftritt. Bezüglich der Einzelheiten für die Darstellung ... Diazobenzolsäure mufs auf das Original verwiesen werden. ... Ueberführung acylirter Nitrosamine in Isodiazokörper:

$$\begin{array}{c} C_6H_5N.NO \\ \vdots \\ CO.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NH.NO$$

...ang nicht, da an Stelle der erwarteten Isodiazokörper die ...zokörper erhalten wurden. So lieferte *Nitrosoacetanilid*, das ...rigens nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther entgegen den ...gaben von Fischer um 10° höher bei 50,5 bis 51° schmilzt, ...im Zerreiben mit der 20fachen Menge 50proc. Kalilauge eine mit ...len Eigenschaften des gewöhnlichen Diazobenzols ausgestattete ...sung, ebenso wurde aus dem Nitrosamin des β-Acetnaphtalids ...ls directes Verseifungsproduct das β-Diazonaphtalin gewonnen. ...ndessen lassen sich die beiden genannten Verbindungen auch in ...sodiazokörper verwandeln, wenn man sie in siedende Kalilauge ...einträgt. Allerdings tritt die Isodiazoverbindung dann als secundäres Product auf, und zwar als Umlagerungsproduct der Diazoverbindung in Folge der Gegenwart der heifsen und concentrirten Kalilauge. Dieses Verhalten der acylirten Nitrosamine gegen Alkalien, sowie gegen α-Naphtylamin, mit dem sie die typischen Farbstoffreactionen der Diazoverbindungen zeigen, läfst den Zusammenhang beider Körperclassen erkennen, so dafs in der Folge neben der bisherigen Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N.NO \\ \vdots \\ COCH_3 \end{array}$$

auch noch diejenige eines Diazoacetats, $R.N:N.O.COCH_3$, zu berücksichtigen ist. Schliefslich erwähnt noch Verfasser die Versuche, die unternommen wurden, um auch im Verhalten gegen alkylirende Agentien den nahen Zusammenhang der Isodiazoverbindungen mit den Diazosäuren darzuthun. Diazobenzolsäure in Form seines Natrium- bezw. Silbersalzes liefert einen Stickstoff- und einen Sauerstoffäther:

$$C_6H_5NH.NO_2 \begin{cases} \nearrow C_6H_5.N(CH_3).NO_2 \\ \searrow C_6H_5.N:NOOCH_3 \end{cases}$$

Analog sollten auch die Isodiazokörper einerseits Nitrosamine, andererseits Diazoäther liefern:

$$C_6H_5NH.NO \begin{cases} \nearrow C_6H_5.N(CH_3).NO \\ \searrow C_6H_5.N:NOCH_3 \end{cases}$$

Das dem α-Diazonaphtalin isomere *α-Naphtylnitrosamin* konnte in der Oxydationslösung nicht aufgefunden werden, da die Flüssigkeit verdünnt alkalisch war; es läſst sich aber leicht durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf α-Diazonaphtalin darstellen und verhält sich bezüglich seiner Eigenschaften dem β-Naphtylnitrosamin ganz analog. Die beiden Diazoformen der α- wie der β-Reihe lassen sich also gegenseitig beliebig in einander überführen. Verfasser bemerkt noch, daſs die Isomerisation auch in der Benzolreihe auſserordentlich leicht stattfindet; so wird p-Diazosulfanilsäure beim Eintragen in 33 proc. Natronlauge schon nach wenigen Minuten völlig isomerirt, denn die Lösung bleibt mit R-Salz farblos. Die Farbstoffbildung tritt jedoch ein, wenn durch Ansäuern der Flüssigkeit die normale Diazoverbindung wieder hergestellt und nun alkalisch gemacht wird. Bei der Diazobenzolsulfonsäure wird schon durch kalte, 4 proc. Natronlauge die Umwandlung bewirkt. Schlieſslich erwähnt Verfasser noch eine Untersuchung über das Verhalten des Diazobenzolsilbers gegen Jodmethyl. Bei dieser Reaction, die, bei 0° ausgeführt, sehr complicirt verläuft, werden neben dem Hauptproduct, *Monojodbenzol*, noch andere Substanzen erhalten, so z. B. eine unter 100° siedende, lichtbewegliche, erfrischend und zugleich stechend riechende, ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung reducirende Flüssigkeit und ferner ein Oel, das die Liebermann'sche Reaction zeigt und vielleicht Methylphenylnitrosamin ist. *Kb.*

Eug. Bamberger. Weiteres über Diazo- und Isodiazoverbindungen [1]). VII. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die Darstellung der *Diazobenzolsäure* aus dem Isodiazobenzol gelingt leichter als aus dem Diazobenzol und bietet ebenso wenig Schwierigkeiten wie die Oxydation des β-Isodiazonaphtalins zu β-Diazonaphtalinsäure. Die nahen Beziehungen der Isodiazoverbindungen zu den Diazosäuren kommt ja auch in den Formeln deutlich zum Ausdruck:

$$R.NH.NO \text{ und } R.NH.NO_2.$$

Verfasser glaubt, daſs bei der Oxydation zunächst alkylirte Nitrosohydroxylamine entstehen, die sich dann in der alkalischen Flüssigkeit zu den Nitraminen umlagern:

$$R.NH.NO \longrightarrow R.N(OH).NO \longrightarrow R.NH.NO_2.$$

Neben diesem Vorgange spielt sich noch ein anderer ab, indem das Zwischenproduct noch im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N(OH).NO = C_6H_5NO + NOH$$

[1]) Ber. 27, 914—917.

zerfällt. Demnach entsteht neben der Diazobenzolsäure noch Nitrosobenzol, während die untersalpetrige Säure als salpetrige Säure auftritt. Bezüglich der Einzelheiten für die Darstellung der Diazobenzolsäure mufs auf das Original verwiesen werden. Die Ueberführung acylirter Nitrosamine in Isodiazokörper:

$$\begin{matrix} C_6H_5N.NO \\ \cdot \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.NH.NO$$

gelang nicht, da an Stelle der erwarteten Isodiazokörper die Diazokörper erhalten wurden. So lieferte *Nitrosoacetanilid*, das übrigens nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther entgegen den Angaben von Fischer um 10° höher bei 50,5 bis 51° schmilzt, beim Zerreiben mit der 20fachen Menge 50proc. Kalilauge eine mit allen Eigenschaften des gewöhnlichen Diazobenzols ausgestattete Lösung, ebenso wurde aus dem Nitrosamin des β-Acetnaphtalids als directes Verseifungsproduct das β-Diazonaphtalin gewonnen. Indessen lassen sich die beiden genannten Verbindungen auch in Isodiazokörper verwandeln, wenn man sie in siedende Kalilauge einträgt. Allerdings tritt die Isodiazoverbindung dann als secundäres Product auf, und zwar als Umlagerungsproduct der Diazoverbindung in Folge der Gegenwart der heifsen und concentrirten Kalilauge. Dieses Verhalten der acylirten Nitrosamine gegen Alkalien, sowie gegen α-Naphtylamin, mit dem sie die typischen Farbstoffreactionen der Diazoverbindungen zeigen, läfst den Zusammenhang beider Körperclassen erkennen, so dafs in der Folge neben der bisherigen Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.NO \\ \cdot \\ COCH_3 \end{matrix}$$

auch noch diejenige eines Diazoacetats, $R.N:N.O.COCH_3$, zu berücksichtigen ist. Schliefslich erwähnt noch Verfasser die Versuche, die unternommen wurden, um auch im Verhalten gegen alkylirende Agentien den nahen Zusammenhang der Isodiazoverbindungen mit den Diazosäuren darzuthun. Diazobenzolsäure in Form seines Natrium- bezw. Silbersalzes liefert einen Stickstoff- und einen Sauerstoffäther:

$$C_6H_5NH.NO_2 \begin{matrix} \nearrow C_6H_5.N(CH_3).NO_2 \\ \searrow C_6H_5.N:NOOCH_3 \end{matrix}$$

Analog sollten auch die Isodiazokörper einerseits Nitrosamine, andererseits Diazoäther liefern:

$$C_6H_5NH.NO \begin{matrix} \nearrow C_6H_5.N(CH_3).NO \\ \searrow C_6H_5.N:NOCH_3 \end{matrix}$$

Die Stickstoffäther entstehen ja auch in der That beim Alkyliren des Natriumsalzes, wie dies sowohl von Schraube u. **Schmidt**, als auch vom Verfasser festgestellt worden ist. Die wahren Diazoäther bilden sich offenbar durch Alkylirung der Silbersalze; denn durch Behandlung der letzteren mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl erhält man eine Substanz, die sich beim Erwärmen mit Säuren unter Stickstoffentwickelung zersetzt und mit Eisessig-Naphtylamin die gleiche violettrothe, äufserst intensive Färbung giebt wie Diazobenzol. *Kb.*

Eug. Bamberger. Beziehungen zwischen Nitrosaminen, Diazosäuren und Isodiazokörpern[1]. VIII. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die Umwandlung des Diazobenzols in die Nitrosamine der secundären aromatischen Basen ist sowohl direct als indirect ausführbar[2]). Verfasser hat nun beobachtet, dafs auch umgekehrt die Entalkylirung der Nitrosamine zu den Isodiazokörpern möglich ist. Tropft man Nitrosamin auf schmelzendes Kali und erhitzt noch kurze Zeit weiter, so findet die Oxydation der Methylgruppe statt und es entsteht Isodiazobenzol:

$$C_6H_5N(CH_3).NO \longrightarrow C_6H_5NH.NO.$$

Nebenbei vollzieht sich noch eine andere Reaction, wobei das Molekül unter Bildung von salpetriger Säure und Methylanilin aufgespalten wird. Von letzterem wird ein Theil noch zu Anilin entmethylirt. Aufser diesen vier Substanzen ist in der Schmelze noch etwas Blausäure und ein in glänzenden, weifsen Blättchen krystallisirender, aber nicht weiter untersuchter Körper vom Schmelzp. 61° enthalten. Die Oxydation des *Benzylphenylnitrosamins*, $C_6H_5N(CH_2C_6H_5).NO$, und des *Methylnaphtylnitrosamins*, β-$C_{10}H_7N(CH_3).NO$, verläuft völlig analog. Die Aboxydation des Benzylradicals scheint sogar noch erheblich leichter zu erfolgen, als die des Methylradicals. Der Benzolrest findet sich in der Schmelze als Benzoësäure vor. — Durch Oxydation können die Isodiazokörper in Diazosäuren verwandelt werden, umgekehrt können die letzteren zu Isodiazoverbindungen reducirt werden:

$$R.NH.NO \rightleftarrows R.NH.NO_2.$$

Die Reduction gelingt indessen nur unter ganz bestimmten Bedingungen mit Natriumamalgam. In einer früheren Mittheilung erwähnte Verfasser, dafs Diazobenzolsäure durch Behandlung mit Zink und Essigsäure oder mit Natriumamalgam zu Diazobenzol

[1]) Ber. 27, 1179—1182. — [2]) Vgl. das Ref. in diesem JB. von Schraube u. Schmidt, sowie die Ref. von Bamberger, Ueber Diazobenzolsäure und Ueber Isomerieerscheinungen bei Diazokörpern.

reducirt wurde; wahrscheinlich ist in letzterem Fall durch den zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure die Flüssigkeit vorübergehend sauer gewesen, wodurch naturgemäfs eine Umlagerung des vermuthlich entstandenen Isodiazobenzols in Diazobenzol eintreten mufste. *Kb.*

Eug. Bamberger. Ueber Diazobenzolperbromid [1]). IX. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Durch Eintragen von Diazobenzolperbromid in gut gekühlte Natronlauge läfst sich ohne besondere Schwierigkeit *Nitrosobenzol* gewinnen. Durch Ausschütteln mit Aether wird es der Reactionsflüssigkeit entzogen. In der ätherischen Lösung finden sich aufser reichlichen Mengen von Harz noch relativ grofse Mengen von Azobenzol und sehr geringe Mengen von Nitrobenzol, Carbylamin, Diphenyl und Benzochinon. Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit enthält Diazobenzolsäure, geringe Mengen bromhaltiger Säuren, salpetrige Säure und eine Substanz, die beim Erwärmen mit Mineralsäuren Nitrosobenzol liefert und wahrscheinlich Nitrosophenylhydroxylamin ist. Ferner findet sich noch o-Nitroanilin vor, das sich aber jedenfalls erst während der Verarbeitung der alkalischen Lösung auf Diazobenzolsäure bildet. Die Gewinnung der *Diazobenzolsäure* aus der alkalischen Flüssigkeit kann entweder in der üblichen Weise (cfr. das bezügliche Ref. in diesem JB.) erfolgen, oder man fällt aus der neutralisirten, eingedampften Lösung mit Baryumchlorid das Baryumsalz der Diazobenzolsäure als schwach gelb gefärbten Krystallbrei, aus dem die Säure nach Reinigung mit heifsem Alkohol durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether isolirt wird. Die Ausbeute, bezogen auf das verwendete Anilin, beträgt an Diazobenzolsäure 30 bis 40 Proc., an Nitrosobenzol 2,5 bis 3 Proc. Hierzu ist es jedoch erforderlich, dafs die in der Mittheilung angegebene Vorschrift genau eingehalten wird. Die Reaction des Perbromids mit Natronlauge läfst sich wie folgt formuliren:

$$C_6H_5.NBr.NBr_2 \longrightarrow C_6H_5N(OH).NO,$$

das Nitrosophenylhydroxylamin lagert sich zur Hauptsache in Diazobenzolsäure um und wird andererseits in Nitrosobenzol und untersalpetrige Säure zerlegt:

$$C_6H_5.N(OH).NO \longrightarrow C_6H_5NH.NO_2,$$
$$C_6H_5N(OH)NO \longrightarrow C_6H_5.NO + NOH.$$ *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Diazobenzolsäure [2]). D. R.-P. Nr. 77264. — Trägt man Diazobenzolperbromid in Natronlauge ein, so entsteht neben anderen Producten auch *Diazobenzol-*

[1]) Ber. 27, 1273—1278. — [2]) Patentbl. 15, 858.

säure. Zur Abscheidung der letzteren wird die alkalische Flüssigkeit genau neutralisirt und das diazobenzolsaure Baryum mittelst Chlorbaryum gefällt; oder die stark abgekühlte, alkalische Lösung wird vorsichtig angesäuert und die Diazobenzolsäure mit Aether ausgezogen. *Sd.*

Eug. Bamberger. Zur Kenntnifs des Diazotirungsprocesses [1]). X. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die vom Verfasser beobachtete Thatsache, dafs bei der Behandlung des Anilins mit Salpetersäure unter besonderen Umständen als erstes Nitrirungsproduct die Diazobenzolsäure auftritt, welche dann eine Umlagerung in die nitrirten Basen erfährt, liefs vermuthen, dafs auch die bei dem üblichen Nitrosirungsverfahren aus primären aromatischen Aminen entstehenden Diazoverbindungen nicht primärer, sondern secundärer Natur sind. Analog den Nitraminen (Diazosäuren) aus Salpetersäure könnten aus salpetriger Säure zunächst Nitrosamine (Isodiazokörper) gebildet werden:

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{N_2O_5} C_6H_5.NH.NO_2, \qquad C_6H_5NH_2 \xrightarrow{N_2O_3} C_6H_5.NH.NO.$$

Die Diazokörper wären alsdann die Umlagerungsproducte der Isodiazokörper. In der That konnte bei den 13 in dieser Hinsicht geprüften aromatischen Basen, Anilin, p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, o-, m- und p-Nitroanilin, p-Bromanilin, m-Nitro-p-toluidin, p-Nitro-o-toluidin, o-Nitro-p-toluidin, m-Nitro-o-toluidin und 1, 4-Nitronaphtylamin, festgestellt werden, dafs sie durch salpetrige Säure direct in die Isodiazokörper übergeführt werden. Gleichzeitig entstand in allen Fällen auch die normale Diazoverbindung, da die Umlagerung auch bei noch so sorgfältigem Ausschlufs von Wasser und Mineralsäure nicht verhindert werden konnte. Die Umlagerungsfähigkeit der freien Isodiazokörper ist im Allgemeinen um so geringer und ihre Beständigkeit in Folge dessen um so gröfser, je negativer die Natur der Base ist. So erfolgt z. B. die Umwandlung der Nitrosamine des p-Nitro- und des p-Bromanilins, sowie des m-Nitr-o-toluidins in die normalen Diazoverbindungen ungleich langsamer, als bei Isodiazonaphtalin und Isodiazobenzol. Nach Ansicht des Verfassers ist demnach die Reaction, die sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf aromatische Basen abspielt, bei primären und secundären Basen völlig gleichartig verlaufend, indem nämlich in beiden Fällen die Nitrosamine gebildet werden:

$$R.NH_2 \longrightarrow R.NH.NO; \quad {R \atop R_1}{>}NH \longrightarrow {R \atop R_1}{>}N.NO.$$

[1]) Ber. 27, 1948—1953.

Der Unterschied, den man bei diesen beiden Körperklassen zu beobachten gewohnt ist, ist erst das Resultat secundär verlaufender Reactionen. Als Beispiel ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf p-Nitroanilin angeführt. Verfasser erwähnt noch, dafs die Isodiazoverbindungen beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung derselben keine Umlagerung in Nitrosobasen, analog den Nitraminen in Nitrobasen, erleiden, sondern in die normalen Diazokörper umgewandelt werden. So wurde aus p-Nitroisodiazobenzol p-Nitrodiazobenzolchlorid und aus Nitrosoacetanilid neben grofsen Mengen von Acetanilid Diazobenzolchlorid erhalten. *Kb.*

Eug. Bamberger. Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper [1]). XI. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Verfasser erwidert in ausführlicher Weise auf die von Hantzsch in derselben Sache geäufserten Anschauungen (cfr. das bezügliche Ref. in diesem JB.) und kommt schliefslich zu folgendem Ergebnifs: „Der Verfasser (Hantzsch) hat nicht den mindesten Beweis für die Existenz von Isodiazokörpern der Formel $C_6H_5N:N.X$ oder gar $C_6H_5N:NOX$ erbracht. Auf dem Gebiete der Diazoverbindungen ist bisher keine einzige Thatsache bekannt, welche nöthigt, die Erklärungsprincipien der Structurchemie zu verlassen und diejenigen der Stereochemie zu Hülfe zu nehmen. Die sterischen Formeln der Diazo- und Isodiazoverbindungen haben den structurchemischen gegenüber erhebliche Nachtheile.“ *Kb.*

Eug. Bamberger. Zur Constitution der Diazobenzolsäure [2]). XIII. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die Mittheilung ist eine Erwiderung auf die gleich betitelte Mittheilung von Hantzsch [3]). Verfasser hält darin die von ihm angegebene Nitraminformel aufrecht, selbst für den nicht wahrscheinlichen Fall, dafs sich das Isodiazobenzol als Antihydrat herausstellen sollte, und zwar aus folgenden Gründen: „1. Diazobenzolsäure verwandelt sich durch Reduction in Phenylhydrazin:

$$C_6H_5NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_5NH.NH_2.$$

2. Sie erzeugt, als Natriumsalz methylirt, einen ihr sehr ähnlichen Methylester:

$$C_6H_5NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3).NO_2,$$

der ohne Zweifel Methylphenylnitramin ist, denn er ist successive reducirbar. 3. Es entstehen so Methylphenylnitrosamin, as-Methylphenylhydrazin und Methylanilin:

[1]) Ber. 27, 2582—2596. — [2]) Daselbst, S. 2601—2611. — [3]) Vgl. diesbezügl. Ref. in diesem JB.

$$C_6H_5N(CH_3)NO_2 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3).NO \longrightarrow C_6H_5N(CH_3).NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHCH_3.$$

4. Diazobenzolsäure lagert sich zu Nitranilin um:

$$C_6H_5.NH.NO_2 \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2},$$

wie so viele analog constituirte Substanzen von der Formel $C_6H_5.NH.X$ resp. $C_6H_5.OX$, wie z. B. Phenylschwefelsäure zu Phenolsulfosäure, Phenylhydroxylamin zu Amidophenol, Phenolkohlensäure zu Salicylsäure u. s. w. 5. Diazobenzolsäure bildet als tautomere Substanz einen Stickstoffäther und einen Sauerstoffäther; letzterer ist ihr durchaus unähnlich, ersterer, das schon genannte Methylphenylnitramin, dagegen sehr ähnlich. Wie sich Diazobenzolsäure in Nitranilin, so lagert er sich in methylirtes Nitranilin um:

$$C_6H_5N(CH_3).NO_2 \longrightarrow C_6H_5{<}^{NO_2}_{N(CH_3)H}.$$

6. Chlorkalk erzeugt aus der Säure ein Chlorimid von der eindeutigen Formel $C_6H_5.NCl.NO_2$, das sich wiederum analog der Säure zu gechlortem Nitranilin umlagert:

$$C_6H_5.NCl.NO_2 \longrightarrow C_6H_3{\leqslant}\begin{matrix}NH_2\\Cl\\NO_2\end{matrix}$$

7. Diazobenzolsäure entsteht durch directe Nitrirung von Anilin mittelst Salpetersäureanhydrid.“ — Die von Hantzsch aufgestellte Formel:

$$C_6H_5.\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{N.N}.OH$$

hat Verfasser selbst schon früher an anderer Stelle erwähnt, aber nie Gebrauch davon gemacht, da sie gegenüber der Nitraminformel keine Vortheile, wohl aber erhebliche Nachtheile hat und keine einzige Thatsache zu ihren Gunsten spricht. *Kb.*

Eug. Bamberger, Ueber die stereomeren benzoldiazosulfonsauren Salze[1]). XIV. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Die von Hantzsch angeführten Gründe, welche als Stütze für die Stereoisomerie der beiden isomeren benzoldiazosulfonsauren Salze dienen sollen (vergl. das bezügliche Referat in diesem JB.), unterzieht Verfasser einer Kritik und protestirt gegen die Schlufsfolgerung von Hantzsch, dafs die fraglichen Salze stereomer sein *müssen*. Die Constitution der beiden fraglichen Salze wird von Hantzsch durch die beiden stereomeren Formeln:

---

[1]) Ber. 27, 2930—2939.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . N & & C_6H_5N \\ \ddot{} & \text{resp.} & \ddot{} \\ SO_3K . N & & N . SO_3K \end{array}$$

Synsalz (von Hantzsch) — Antisalz (von E. Fischer)

ausgedrückt (vergl. das bezügliche Referat in diesem JB.), während nach Ansicht des Verfassers das Verhalten der beiden Salze genügend erklärt wird durch die beiden Structurformeln:

$C_6H_5 . N_2 . O . SO_2K$	resp.	$C_6H_5 . N_2 . SO_3K$
orange, alkalisch kuppelnd, explosiv, leicht SO_2 abspaltend		gelb, alkalisch nicht kuppelnd, nicht explosiv, nicht leicht SO_2 abspaltend

(vergl. das Referat: Bamberger, Ueber die Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper). Verfasser zeigt nun weiterhin, dafs das von Hantzsch für diazobenzolsulfonsaures Kali erklärte orange Salz die Sulfitreactionen in typischer Weise zeigt, das „stereomere“ gelbe Salz E. Fischer's dagegen nicht. Diese Reactionen sind folgende: „1. Es entwickelt, bei gewöhnlicher Temperatur mit Säuren übergossen, momentan schweflige Säure; dies wird nicht nur durch Mineralsäuren, sondern auch durch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Prikinsäure u. s. w. bewirkt. Das Stereomere zeigt diese Erscheinungen nicht. 2. Fügt man zur wässerigen, mit Stärke versetzten Lösung des orangen Salzes Jodsolution, so sind erhebliche Mengen der letzteren nöthig, um bleibende Blaufärbung hervorzurufen. Die wässerige Lösung des Stereomeren wird durch den ersten Tropfen blau. 3. Die wässerige Lösung des orangen Salzes entfärbt Permanganat momentan; die des Stereomeren wird durch den ersten Tropfen violett gefärbt. 4. Schwarzes Kupferrhodanid wird durch die Lösung des orangen Salzes sofort zu weifsem Rhodanür reducirt; durch das Stereomere wird es nicht verändert.“ Bezüglich der Krystallwasserbestimmung des orangen Salzes bemerkt der Verfasser, dafs eine brauchbare Analyse dieses Salzes nach den Angaben von Hantzsch unausführbar ist. Die Umlagerung des orangen in das gelbe Salz vollzieht sich sehr rasch und zwar um so rascher, je verdünnter die Lösung ist, was sowohl durch Titration mit Jodlösung, als auch durch Bestimmung der Menge des mit β-Naphtol gebildeten Farbstoffes festgestellt wurde. Diese dem orangen Salz zukommenden Sulfitreactionen sprechen also sehr zu Gunsten der Sulfitformel und gegen die sterischen Formeln. Verfasser wiederholt zum Schlufs, dafs „die Möglichkeit der Stereomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze (und ebenso der Diazo- und Isodiazohydrate) unbestreitbar ist, dafs er aber diese Stereoisomerie nicht gerade für wahrscheinlich

und noch viel weniger für bewiesen hält. Wenn Stereoisomere der genannten Verbindungen auftreten, dann werden sie jedenfalls andere Beziehungen ihrer Eigenschaften aufweisen, als die von Hantzsch als räumlich Isomere erklärten Diazosulfonate und Hydrate. *Kb.*

Eug. Bamberger. Ueber den p-Nitrodiazobenzolmethylester[1]). XV. Mittheilung über Diazokörper. — Nach Hantzsch (vergl. das Referat in diesem JB.: Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern) ist der genannte Ester, $NO_2.C_6H_4N_2.OCH_3$, ein Isodiazoester und verhält sich fast genau so, wie das p-Nitroisodiazobenzolnatrium. Verfasser hat darauf hin seine Versuche (vergl. das Referat in diesem JB. über dessen XI. Mittheilung über Diazoverbindungen) wiederholt und die folgenden noch hinzugefügt, bei welchen die Kuppelung des Esters in Folge der Anwendung alkoholischer Lösungen sogar besonders langsam erfolgt, sehr viel langsamer, als wenn man wässerigen Alkohol benutzt: 1. Eine alkoholische Lösung des Esters, mit drei Tropfen β-Naphtolnatrium versetzt, ist nach einigen Minuten rothviolett, nach zehn Minuten undurchsichtig; nach einer Stunde bereits reichliche Krystallausscheidung. 1a. Na-salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Stunden keine Farbstoffbildung (rothbraun wie am Anfang). 2. Ester, wie unter 1. behandelt; aufserdem noch zehn Tropfen alkoholisches Kali (4 Proc.) hinzugefügt. Resultat ähnlich wie bei 1.; nur die Menge der auch erheblich langsamer ausgeschiedenen Krystalle ist geringer. 2a. Na-salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Stunden keine Farbstoffbildung. 3. Eine alkoholische Lösung des Esters wurde mit acht Tropfen alkoholischem β-Naphtolnatrium versetzt. Nach ca. fünf Minuten rothvioletter Ton, nach 20 Minuten undurchsichtig violett. Nach 24 Stunden Abscheidung von Krystallen. 3a. Na-salz, ebenso behandelt, nach 36 Stunden noch unverändert. 4. Eine alkoholische Lösung des Esters, wie unter 3. behandelt; aufserdem zehn Tropfen alkoholisches Kali hinzugefügt. Nach ca. fünf Minuten schwach rothviolett, nach 20 Minuten undurchsichtig violett, nach 24 Stunden noch keine Krystallausscheidung. 4a. Na-salz, ebenso behandelt nach 36 Stunden noch unverändert. Der Ester kuppelt also, bald schneller, bald langsamer, unter den verschiedenartigsten Bedingungen, unter denen das Natriumsalz unverändert bleibt. Die Kuppelung erfolgt um so schwieriger, je wasserfreier der

---

[1]) Ber. 27, 3412—3420.

Alkohol und je mehr alkoholisches Kali vorhanden ist. Verfasser hält seine früheren Behauptungen, daſs der fragliche Ester eine normale Diazoverbindung ist und sich durchaus verschieden von den Isodiazosalzen verhält, in vollem Umfange aufrecht. *Kb.*

A. Hantzsch. Ueber Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der „Isodiazokörper" [1]). — Die Ergebnisse der Untersuchung sind vom Verfasser in folgenden Sätzen zusammengefaſst: 1. „Es bestehen zwei structuridentische Formen von Diazoverbindungen; dieselben entsprechen beide der bekannten allgemeinen Structurformel $C_6H_5.N:N.X$. 2a. Diese beiden Diazoverbindungen sind stereoisomer im Sinne der Raumformel:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ X.N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5N \\ \cdot\cdot \\ N.X \end{matrix}$$

als „*Syndiazoverbindungen*" und „*Antidiazoverbindungen*". b. Die gewöhnlichen, längst bekannten Diazoverbindungen sind „Syndiazoverbindungen" von der ersteren Configuration; die als structuridentisch nachgewiesenen isomeren Diazoverbindungen, im Wesentlichen mit den sogen. „*Isodiazoverbindungen*" identisch, entsprechen der zweiten Configuration; sie sind „Antidiazoverbindungen". 3. Ueber die Natur dieser „Isodiazoverbindungen" gilt Folgendes: Es giebt nach Verfassers Untersuchungen gemäſs den obigen Sätzen unzweifelhaft „Isodiazoderivate" von der Structurformel $C_6H_5N:N.X$ bezw. $C_6H_5.N:N.OH$; dieselben haben eben als experimentelle Basis für die obigen Entwickelungen gedient. Aber auch die freien Isodiazohydrate, $C_6H_5(N_2OH)$, welche von Bamberger bezw. Schraube und Schmidt entdeckt worden und für die den echten Diazohydraten, $C_6H_5.N:N.OH$, structurisomeren Nitrosamine, $C_6H_5.NH.NO$, gehalten bezw. angeblich erwiesen worden sind, stellen höchst wahrscheinlich nicht diese structurisomeren Nitrosamine, sondern ebenfalls echte Diazohydrate, $C_6H_5N:N.OH$, dar; sie sind die structurisomeren Antidiazohydrate,

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ N.OH. \end{matrix}$$

Durch die experimentell ausgezeichneten Versuche der genannten Forscher ist nur die Tautomerie der Isodiazoverbindungen, aber durchaus nicht ihre Structurverschiedenheit von den gewöhnlichen Diazoverbindungen nachgewiesen worden; d. i. es ist nur gezeigt worden, daſs die sogen. Isodiazoverbindungen in Form ihrer Hydrate mit der Gruppe N_2OH ähnlich wie Oxime mit der Gruppe

[1]) Ber. 27, 1702—1725.

CNOH im Sinne zweier Atomgruppirungen N:N.OH und NH .NO unter grofsen Bedingungen zu reagiren scheinen. Die „Nitrosaminformel“ der Isodiazokörper hat somit nur die Bedeutung einer Nebenform, die bei einigen, aber durchaus nicht etwa bei allen Reactionen der Isodiazokörper vorübergehend angenommen werden kann.“ Die Mittheilung ist in vier Theile eingetheilt: I. Kritik und Widerlegung der angeblichen Beweise für die Natur der Isodiazokörper als Nitrosamine. II. Beweise der Structuridentität von Diazo- und Isodiazoverbindungen. III. Stereoisomerie und Configuration von Diazo- und Isodiazoverbindungen. IV. Allgemeine Stereochemie der Diazoverbindungen. *Kb.*

A. Hantzsch. Ueber stereoisomere Salze der Benzoldiazosulfonsäure [1]). — Benzoldiazosulfonsäure tritt in Form ihrer Salze in zwei stereoisomeren Configurationen auf, als *Benzolsyndiazosulfonsäure*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ SO_3H.N \end{matrix}, \text{ und } \textit{Benzolantidiazosulfonsäure}, \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ N.SO_3H. \end{matrix}$$

(Vergl. vorstehendes Referat.) Verfasser beschreibt die Darstellung und Eigenschaften des Kaliumsalzes der beiden Säuren. *Kb.*

A. Hantzsch. Bemerkungen über Stereoisomerie der benzoldiazosulfonsauren Salze [2]). — Verfasser hat in einer früheren Arbeit [3]) berichtet, dafs die Salze der Benzoldiazosulfonsäure in zwei stereoisomeren Formen gemäfs den Configurationen:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \cdot\cdot \\ MeSO_3.N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5N \\ \cdot\cdot \\ N.SO_3Me \end{matrix}$$

existiren. Gegen die Möglichkeit einer Structurisomerie im Sinne der Formeln: $C_6H_5.N:N.SO_3K$ und $C_6H_5.N:N.OSO_2K$ werden die nachstehenden Thatsachen hervorgehoben. 1. Unter der Annahme dieser Structurisomerie bliebe es unerklärt, warum das orange labile Salz eine echte Diazoverbindung und das gelbe Salz eine Isodiazoverbindung ist; d. h. warum ersteres die typischen Reactionen der Syndiazoreihe, wie directen Zerfall gemäfs der Gleichung $C_6H_5N:N.X = C_6H_5X + N_2$ und directe Farbstoffbildung zeigt, und warum letzteres nicht direct analog zerfällt und nicht direct kuppelt. 2. Wenn die Salze sowohl von verschiedener Constitution, als auch von verschiedener Configuration wären im Sinne der beiden Formeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ KOSOO.N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ N.SO_2OK, \end{matrix}$$

[1]) Ber. 27, 1726—1729. — [2]) Daselbst, S. 2099—2102. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat.

dann müfsten sie die einzigen und ersten Repräsentanten der bis jetzt noch nirgends nachgewiesenen, structurisomeren Salze bezw. Derivate der schwefligen Säure $R.SO_3Me$ sein, welche hiernach gemäfs den Formeln: $R.SO_3Me$ und $R.O.SO_2Me$ verschieden sein müfsten. 3. Beide Kaliumsalze entstehen nach der Gleichung $C_6H_5N_2Cl + K_2SO_3 = KCl + C_6H_5N:N.SO_3K$. Die Einwirkung von Kaliumsulfit führt nun in allen bisher bekannten Fällen nach der Gleichung: $R.OH + K_2SO_3 = KHO + R.SO_3K$ zu Sulfonsäuren und nie zu Sulfiten, was auch speciell für die Stickstoffverbindungen gilt. Demnach werden aus Diazosalzen und Alkalisulfiten in alkalischer Lösung Sulfonsäuren und keine Sulfite entstehen. 4. Die Umlagerung des orangen Salzes in das gelbe vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr glatt, während nach obigen Structurformeln unter einer ziemlich eingreifenden und bisher noch nirgends beobachteten Atomverschiebung zuerst eine Loslösung der Gruppe $O.SO_2K$ vom Stickstoff und hierauf eine Wiederanlagerung der Gruppe SO_3K stattfinden müfste. In stereochemischem Sinne ist diese Umwandlung nichts Anderes, als einer der zahlreichen Uebergänge der labilen in die stabile Form. 5. Weiterhin wird durch die Structurverschiedenheit nicht der Umstand erklärt, dafs beide Salze farbig sind. 6. Schliefslich entspricht das Verhalten des orangefarbenen Salzes nicht dem eines Doppelsalzes der schwefligen Säure mit Kalium und Diazobenzol, wie es nach der Formel

$$SO_2 \lt \begin{matrix} O.K \\ N_2C_6H_5 \end{matrix}$$

sein müfste, denn es entsteht in alkalischer Lösung und ist darin auch beständig, während es als Doppelsalz unter diesen Umständen in Sulfit und Diazobenzol zerfallen sollte. Nach Ansicht des Verfassers müssen die Salze also stereoisomer sein. *Kb.*

A. Hantzsch. Zur Constitution der Diazobenzolsäure[1]). — Die von Bamberger[2]) entdeckte Diazobenzolsäure hat nach ihm die Constitution des Phenylnitramins, $C_6H_5NH.NO_2$. Verfasser ist jedoch der Ansicht, dafs die Diazobenzolsäure, genau wie das als Antidiazobenzolhydrat erkannte Isodiazobenzol, eine Hydroxylgruppe enthält, die bei der Alkylirung tautomer zu reagiren vermag. Jedenfalls entspricht ihre Constitution der Formel

$$C_6H_5.\underset{\searrow O \swarrow}{N\,.\,N}.OH,$$

[1]) Ber. 27, 1729—1731. — [2]) Ber. 26, 482; JB. f. 1893, S. 1910.

wonach sie auch als *Benzolazoxyhydrat* bezeichnet werden könnte. Im structurchemischen Sinne wäre sie demnach als oxydirtes Diazobenzolhydrat, im stereochemischen Sinne als oxydirtes Antidiazobenzolhydrat,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N \\ \quad\;\; \cdot \!\!>\! O \\ \quad\;\; N\!\!<\! OH, \end{array}$$

anzusehen. *Kb.*

A. Hantzsch. Zur Bildung von Farbstoffen aus stereoisomeren Diazoverbindungen und zur Configuration von Diazoäthern [1]. — Die von Bamberger bewiesene Identität der vom Verfasser für stereoisomere Diazoamidoverbindungen gehaltenen Substanzen mit den durch v. Pechmann entdeckten Bisdiazoamidoverbindungen wird seitens des Verfassers zugegeben. Weiterhin wendet sich derselbe gegen die Kritik Bamberger's bezüglich der Configuration des Diazoäthers, speciell des Nitrodiazobenzolmethyläthers, den Verfasser für eine Antidiazoverbindung hält, während ihn Bamberger dagegen als einen normalen (Syn-)Diazoäther betrachtet gemäfs seiner Grundanschauung, dafs normaler Diazokörper alkalisch kuppelt, Isodiazokörper dagegen nicht, was aber seitens des Verfassers nicht anerkannt wird. Schliefslich kommt Verfasser nach einer ausführlichen Auseinandersetzung der Verhältnisse zu folgendem Schlufs: „Stereoisomere Verbindungen unterscheiden sich von einander hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Farbstoffe zu bilden, graduell zwar sehr bedeutend, aber doch nicht principiell. Syndiazoverbindungen kuppeln direct. Aber auch Antidiazoverbindungen kuppeln mit der Lösung eines Phenols in Alkali, allerdings langsam. Nitrodiazobenzoläther kuppelt nicht an sich, d. i. nicht wesentlich rascher wie Nitroantidiazobenzolnatrium. Der einzige Unterschied, dafs die Kuppelung des Aethers durch überschüssiges Alkali nicht verhindert wird, erklärt sich daraus vollkommen, dafs der Aether von Alkali unter diesen Bedingungen überhaupt nur langsam angegriffen wird. Seiner Entstehung und seinem ganzen Verhalten nach gehört er in dieselbe Reihe, wie das Nitroantidiazobenzol; beide sind Antidiazoverbindungen:

$$\begin{array}{c} NO_2.C_6H_4.N \\ \vdots \\ N.OAg \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} NO_2.C_6H_4.N \\ \vdots \\ N.O.CH_3. \end{array}$$

So natürlich dieser Schlufs auf Grund der sterischen Auffassung der Diazo- und Isodiazokörper als Syn- und Antiverbindungen ist, so wenig vereinbar ist er mit Bamberger's structureller Auf-

[1]) Ber. 27, 2968—2975.

fassung der Isodiazokörper als Nitrosamine. Das Nitroantidiazobenzolhydrat ist nach ihm Nitrophenylnitrosamin, könnte also als solches nur einen Stickstoffäther, nicht aber einen Sauerstoffäther geben. Man ist also völlig berechtigt, den Aether als Iso-Antidiazoäther anzusehen. Der absolute Beweis dafür kann nur deshalb nicht geliefert werden, weil der isomere Syndiazoäther fehlt. Der letztere würde natürlich die typische Zersetzlichkeit der Syndiazoverbindungen zeigen, für den Fall, dafs er überhaupt existiren dürfte.“ *Kb.*

A. Hantzsch. Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren [1]. — Verfasser erwidert in dieser Mittheilung auf die Einwürfe Bamberger's gegen die Stereoisomerie der diazosulfonsauren Salze und berichtet über die erheblich beständigeren Kaliumsalze von p- und o-halogenisirten Benzolsyndiazosulfonsäuren. *p-Chlorbenzol-syndiazosulfonsaures Kalium* entsteht wie das früher beschriebene orange Benzolsalz (vergl. das bezügliche Referat in diesem JB.) und bildet hellrothe Krystallflitter. In reinem Zustande bleibt es an der Luft oder im Exsiccator stundenlang unverändert. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel:

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ SO_3K.N \end{matrix} + H_2O.$$

Es verwittert nicht wie das Benzolsalz. *p-Brombenzol-syndiazosulfonsaures Kalium,*

$$\begin{matrix} Br.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ SO_3K.N \end{matrix} + H_2O,$$

ist hinsichtlich seiner Gewinnung, Haltbarkeit und Eigenschaften dem Chlorderivat völlig analog. In Lösung sind diese Salze ebenfalls etwas beständiger als die Benzolsalze, obwohl auch sie ziemlich rasch in die gelben, schwer löslichen, stabilen, nicht kuppelnden Antisalze übergehen. *p-Chlorbenzol-antidiazosulfonsaures Kalium,*

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ N.SO_3K, \end{matrix}$$

ist wie das Fischer'sche Salz wasserfrei. *o-Chlorbenzol-syndiazosulfonsaures Kalium,*

$$\begin{matrix} Cl.C_6H_4.N \\ \ddot{} \\ KO_3S.N, \end{matrix}$$

entsteht analog den anderen Syn-Salzen, ist intensiv roth und leichter löslich, als das p-Derivat, krystallisirt ohne Wasser und

[1] Ber. 27, 3527—3547.

ist von den labilen Isomeren das beständigste. Das *o-chlorbenzol-antidiazosulfonsaure Kalium* ist gelb und krystallisirt in Nadeln. Dies in Orthostellung befindliche Halogen begünstigt also geradezu die Existenz der labilen Syn-Form. Verfasser weist ferner nach, dafs die labilen gleich den stabilen Salzen in wässeriger Lösung in die Ionen $C_6H_5N_2SO_3$ und K gespalten sind. Für den Fall, dafs die labilen, orangefarbenen Salze Diazobenzolkaliumsulfit wären, müfsten sie farblose Lösungen bilden und in die drei Ionen $C_6H_5N_2$, SO_3 und K zerfallen. Die labilen Salze sind aber die vollkommenen Analoga der quecksilbersulfonsauren Salze, die nach Barth in wässeriger Lösung in die Ionen $Hg(SO_3)_2$ und K zerfallen und in Folge dessen nur sulfonsaure Salze und keine Doppelsalze sein können. Die Ergebnisse der Untersuchung sind, wie folgt, zusammengefafst: „Die isomeren Salze $R.N_2.SO_3Me$ sind beide diazosulfonsaure Salze $R.N:N.SO_3Me$; sie sind structuridentisch. Die isomeren Verbindungen $R.N_2OH$ (bezw. ihre Metallverbindungen) sind den isomeren Diazosulfonsäuren hinsichtlich der Art ihrer Isomerie sehr analog. Da nun analoge Erscheinungen auf analoge Ursachen zurückzuführen sind, so ist man berechtigt, auch diese letzteren als structuridentische Diazohydrate R.N:N.OH aufzufassen; um so mehr, als hierdurch auch die Analogie zwischen isomeren Diazohydraten und isomeren Oximen R.CH:NOH hervortritt, wonach gerade die Isodiazohydrate, wie die Isooxime, tautomer reagiren. Die Verschiedenheit und das Verhalten der sicher structuridentischen Diazosulfonsäuren und der so gut wie sicher structuridentischen Diazohydrate läfst sich nur durch Annahme von Stereoisomerie, alsdann aber befriedigend, erklären.“ *Kb.*

A. Claus. Ueber die beiden isomeren Formen des Diazobenzolkaliumsulfits[1]). — Verfasser glaubt die isomeren Formen des genannten Salzes nicht wie Hantzsch[2]) auf Stereoisomerie zurückführen zu müssen, sondern auf Structurverschiedenheit und leitet die Constitution beider Salze von den Formeln des neutralen Kaliumsulfits ab. Die eine, orangerothe, unbeständige Verbindung könnte als *kaliumsulfonsaures Diazobenzol*,

$$SO_2<{}^{K}_{O-N=N-C_6H_5},$$

angesehen werden, da sie einerseits die Eigenschaften eines wirklichen, schwefligsauren Salzes und andererseits das charakteristische

[1]) J. pr. Chem. [2] 50, 239—240. — [2]) Ber. 27, 1726; vgl. diesen JB., S. 2194.

Verhalten eines wahren Diazo-Sauerstoffsalzes besitzt, die andere Verbindung aber als *diazobenzolsulfonsaures Kalium*,

$$SO_2<{OK \atop N=N-C_6H_5}.$$ *Kb.*

H. v. Pechmann und L. Frobenius. Zur Kenntnifs des p-Nitrodiazobenzols [1]). — Das von Schraube und Schmidt letzthin beschriebene Natriumsalz des p-Nitrodiazobenzols [2]) haben die Verfasser gelegentlich ihrer Studien über Diazoverbindungen ebenfalls erhalten. Zu den Beobachtungen der ersteren theilen sie noch Folgendes mit. Während nach Schraube und Schmidt die erwähnte Natriumverbindung mit Jodmethyl den Stickstoffäther, $C_6H_4(NO_2).N(CH_3).NO$, giebt, erhält man aus dem Silbersalz den entsprechenden Sauerstoffäther, d. i. den echten Aether des Nitrodiazobenzols, $NO_2.C_6H_4.N:N.OCH_3$. Das Nitrodiazobenzol verhält sich demnach anderen tautomeren Verbindungen, wie Cyanwasserstoff, Pyridon, Carbostyril analog. *p-Nitrodiazobenzolmethyläther* (p-Nitrobenzoldiazooxymethan) bildet fast farblose Nädelchen, die in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Schmelzp. 83°. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt sich der Aether in Stickstoff und p-Nitrophenol. Mit Anilin vereinigt sich der Aether unter Bildung von p-Nitrodiazoamidobenzol. Bei der Einwirkung von Phenol auf den Aether entsteht p-Nitrobenzolazophenol, $C_6H_4(NO_2).N:N.C_6H_4OH$, dessen *Acetylderivat* in fleischfarbigen Nädelchen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Diese Reactionen lassen erkennen, dafs in der That ein Sauerstoffäther vorliegt und dementsprechend das Silbersalz ein Sauerstoffsalz, $NO_2.C_6H_4.N:N OAg$, ist, während andererseits für die Constitution des Natriumsalzes als Stickstoffsalz, $NO_2.C_6H_4.NNa.NO$, sein Verhalten gegen Anilinchlorhydrat spricht, mit dem es nicht p-Nitrodiazoamidobenzol, sondern einen schön krystallirenden, äufserst zersetzlichen Körper bildet. Aehnliche Producte geben die salzsauren Salze des Phenylhydrazins und anderer primärer und secundärer Basen. *Kb.*

H. v. Pechmann und L. Frobenius. Zur Kenntnifs der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine [3]). — Benzoylchlorid wirkt auf die in Alkali gelösten aromatischen Diazoverbindungen ein unter Bildung von am Stickstoff benzoylirten Nitrosaminen [4]). In den Alkalisalzen der Diazoverbindungen ist demnach das Metall jedenfalls an Stickstoff gebunden. $C_6H_5NNa.NO + C_6H_5COCl = C_6H_5N(COC_6H_5).NO + NaCl$. In

[1]) Ber. 27, 672—673. — [2]) Vgl. das bezügl. Ref. in diesem JB., S. 2173. — [3]) Ber. 27, 651—658. — [4]) Ber. 25, 3505; JB. f. 1892, S. 1291.

derselben Weise wirkt auch Acetanhydrid ein unter Bildung von acetylirten Nitrosaminen. $C_6H_5NNa . NO + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5N(COCH_3) . NO + CH_3COONa$. Die letzteren sind identisch mit den von O. Fischer[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide erhaltenen Verbindungen. Die von den Verfassern dargestellten Nitrosoanilide sind den von Fischer beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich, krystallisationsfähig, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich und ziemlich unbeständig, da die Nitrosogruppe sehr leicht abgespalten wird, wobei Säureanilide entstehen. In Folge dessen werden auch bei der Reduction keine Hydrazine, sondern die entsprechenden Säureanilide erhalten. *Benzoyl-p-tolylnitrosamin*, $C_7H_7 . N(COC_6H_5) . NO$, fällt aus der Lösung in kaltem Aceton auf Zusatz von Wasser in blaſsgelben Nädelchen, die im Schmelzröhrchen bei 74 bis 75° verpuffen. Bei der Reduction gab es stets p-Benztoluid. *Benzoylphenylnitrosamin* schmilzt entgegen den Angaben von Wohl[2]) bei 75 bis 76° und ist in seinen Eigenschaften dem vorausgehenden Nitrosamin sehr ähnlich. *Acetyl-p-tolylnitrosamin*, $C_7H_7 . N(COCH_3) . NO$, das durch Schütteln der auf — 5° abgekühlten, alkalischen Lösung des Diazotoluols mit Acetanhydrid entsteht, ist identisch mit dem von Fischer aus Acettoluid und salpetriger Säure dargestellten Product. Die angegebenen Reactionen weisen auf eine analoge Constitution von Diazobenzol und Acetanilid hin, d. h. daſs das Diazobenzol als das Anilid der salpetrigen Säure anzusehen ist. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daſs bei der Verseifung des Diazobenzols durch Alkalien neben anderen Producten in der That Alkalinitrit erhältlich ist. Wenn nun einerseits dem Diazobenzol in freiem Zustande oder in Form seiner Alkalisalze die Constitution eines Nitrosamins zukommt, so sollte man andererseits von notorischen Nitrosaminen erwarten, daſs sie unter geeigneten Umständen die Reactionen einer alkalischen Diazolösung zeigen, d. h. mit primären Aminen Diazoamidoverbindungen und mit Phenolen Azokörper liefern. Die echten Nitrosamine, z. B. Diphenylnitrosamin, geben diese Reactionen nun nicht, obwohl zwei Reactionen dieser Art von Witt[3]) und von Henriques[4]) angegeben sind, die aber von den Verfassern anders ausgelegt werden. Die Nitrosoanilide hingegen reagiren leicht mit Aminen. So entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von

---

[1]) Ber. 9, 464; JB. f. 1876, S. 735; Ber. 10, 959; JB. f. 1877, S. 665. — [2]) Ber. 25, 3632; JB. f. 1892, S. 1282. — [3]) Ber. 10, 1309; JB. f. 1877, S. 488. — [4]) Ber. 17, 2668; JB. f. 1884, S. 840.

p-Toluidin und Nitrosoacetanilid in alkoholischer Lösung unter Abspaltung von Essigsäure Diazoamidobenzoltoluol. $C_6H_5N(COCH_3).NO + NH_2.C_7H_7 = CH_3COOH + C_6H_5NH.N:N.C_7H_7$. In derselben Weise reagirt Acetyl-p-tolylnitrosamin mit Anilin unter Bildung von Diazoamidobenzoltoluol und Essigsäure. Noch deutlicher tritt die Analogie der Nitrosoanilide mit Diazobenzol hervor bei der Einwirkung von Phenolen. Beide liefern Oxyazoverbindungen, so entsteht beim Eintragen von Acetyl-p-tolylnitrosamin in eine alkalische Lösung von Resorcin das p-Toluolazoresorcin [1]) neben Essigsäure. *Kb.*

H. v. Pechmann und L. Frobenius. Ueber aromatische Bisdiazoverbindungen [2]). — Nitrosoacetanilid sowie Nitrosobenzanilid geben mit Anilin in alkoholischer Lösung Diazoamidobenzol (vgl. vorst. Ref.). In Gegenwart von freiem Alkali reagiren jedoch 2 Mol. des Nitrosoanilids mit 1 Mol. der primären Base, indem beide Amidwasserstoffatome durch den Diazobenzolrest ersetzt werden:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N<^{CO.CH_3}_{NO} \\ C_6H_5.N<^{NO}_{COCH_3} \end{matrix} + NH_2.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.N<^{COCH_3}_{N(OH)} \\ C_6H_5.N<^{N(OH)}_{COCH_3} \end{matrix}>N.C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5N:N \end{matrix}>N.C_6H_5 + 2\,CH_3COOH.$$

Die neue, eine fünfgliedrige offene Stickstoffkette enthaltende Substanz wird als *Bisdiazobenzolanilid* bezeichnet. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Diazoamidobenzol durch Einführung eines Diazobenzolrestes: $C_6H_5N:N.Cl + C_6H_5N:N.NH.C_6H_5 = HCl + (C_6H_5N:N)_2N.C_6H_5$, sowie weiterhin bei der Einwirkung zweier Moleküle Diazobenzol auf Anilin: $2\,C_6H_5N:N.Cl + C_6H_5NH_2 = 2\,HCl + (C_6H_5N:N)_2N.C_6H_5$. Die letztere Reaction eignet sich am besten zur Darstellung dieser Bisdiazoverbindungen. Durch kochende Mineralsäuren werden diese Körper gespalten analog den Diazoamidoverbindungen: $(C_6H_5N:N)_2N.C_6H_5 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5OH + NH_2C_6H_5 + 2\,N_2$. Aehnliche Verbindungen sind von Goldschmidt, Holm und Badl [3]) aus primären Fettbasen durch Einführung des Diazorestes erhalten worden. *Bisdiazobenzolanilid* wurde aus Nitrosoacetanilid und Anilin dargestellt und bildet gelbe, glänzende Blätter, die durch leichten Schlag verpuffen und bei 80 bis 81° mit deutlichem Knall explodiren. *Bis-p-diazotoluol-p-toluid*, $(C_7H_7N:N)_2N.C_7H_7$, wurde

[1]) Ber. **15**, 2821; JB. f. 1882, S. 1483. — [2]) Ber. **27**, 703—706. — [3]) Ber. **21**, 1025; JB. f. 1888, S. 1300; Ber. **22**, 933; JB. f. 1889, S. 1136.

nach den drei oben genannten Methoden erhalten und bildet schwefelgelbe Nädelchen, die weniger explosiv sind, als die Anilinverbindung. Im Schmelzröhrchen verpufften sie bei 88°. Beim Kochen mit verdünnter Säure erhält man Stickstoff, p-Kresol und p-Toluidin. *Kl.*

H. v. Pechmann und L. Frobenius. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Diazobenzol [1]). — Beim Eintropfen einer concentrirten p-Diazotoluolchloridlösung bei 0° in viel überschüssiges, concentrirtes Ammoniak fällt eine gelbe, relativ leicht zersetzliche Substanz aus, während aus dem gelb gefärbten Filtrate das *Bis-p-diazotoluolamid*, $C_7H_7.N:N.NH.N:N.C_7H_7$, in orangegelben Prismen auskrystallisirt. Aus 10 g Toluidin werden 2,5 g des Amids erhalten. Zur Reinigung löst man es entweder in warmer Natronlauge und fällt mit Kohlensäure, oder man löst in Aceton und fällt mit Eiswasser. Im ersteren Fall erhält man es als citronengelbes Pulver, im letzteren Fall als glänzende, gelbe, verfilzte Nadeln. Im Schmelzröhrchen verpufft es bei 82 bis 83°. Auf dem Platinblech erwärmt, durch Stofs oder Reiben explodirt es mit scharfem Knall. In Alkalien löst es sich beim Erwärmen allmählich mit intensiv gelber Farbe. Aus dieser Lösung krystallisirt es theilweise beim Erkalten wieder aus in orangegelben Nadeln, während es durch Säuren vollständig gefällt wird. Die alkalischen Lösungen sind sehr beständig und werden erst durch Kochen langsam fast ohne Gasentwickelung zersetzt. Von concentrirter Salzsäure wird es vorübergehend dunkelviolett gefärbt und von concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother, bald verschwindender Farbe gelöst. Durch verdünnte Säuren erleidet es analog den Diazoamidoverbindungen beim Kochen Zersetzung in Stickstoff, Kresol und Toluidin. $C_{14}H_{15}N_5 + H_2O = C_7H_7OH + C_7H_7NH_2 + N_4$. Nebenbei entsteht etwas Ammoniak. Der in dem Amid noch vorhandene Imidowasserstoff scheint durch Säurederivate und Diazoreste substituirbar zu sein. Die Verfasser vermuthen, dafs die von Griefs [2]) durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in concentrirtes Ammoniak dargestellten Producte ebenfalls Diazobenzolderivate des Ammoniaks enthielten, da die auftretenden Erscheinungen in beiden Versuchen die gleichen sind. *Kl.*

J. L. Beeson. Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen [3]). — Verfasser hat die Zersetzung der Diazobenzolsalze durch Methylalkohol allein wie auch durch Methyl- und Aethylalkohol in

[1]) Ber. 27, 898—900. — [2]) Ann. Chem. 137, 81; JB. f. 1866, S. 448. — [3]) Amer. Chem. J. 16, 235—254.

Gegenwart gewisser anderer Substanzen näher studirt. Die Resultate sind, wie folgt, zusammengefafst: 1. Durch Zersetzung des Diazobenzolnitrates mit wasserfreiem Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Siedepunkt des Alkohols entsteht Methoxybenzol: $C_6H_5N_2NO_3 + CH_3OH = C_6H_5OCH_3 + N_2 + HNO_3$. 2. Auch o-Nitrophenol wurde gebildet, wahrscheinlich in Folge einer Umlagerung des Diazobenzolnitrats unter Verlust von Stickstoff. Durch die Einwirkung der im Laufe der Reaction freiwerdenden Salpetersäure wurde das o-Nitrophenol weiter in 2,4-Dinitrophenol umgewandelt. 3. Die Entstehung von p-Nitrophenol wird durch einen Wassergehalt des Alkohols veranlafst, indem sich zunächst Phenol bildet, das durch die gegenwärtige Salpetersäure in o- und p-Nitrophenol übergeführt wird. 4. Wasserfreier Aethylalkohol zersetzt die Diazosalze bei höherer Temperatur in Phenetol, Nitrophenole, Diphenyl, Benzol und Paraldehyd; bei niederer Temperatur in Benzol und Phenetol. 5. Die Gegenwart von Wasser begünstigt die Bildung des Phenetols. 6. In Gegenwart von überschüssigem Alkali wird Diazobenzolnitrat durch Methyl- und Aethylalkohol in Benzol und Diphenyl zersetzt. 7. Das gleiche Resultat wird erhalten bei der Zersetzung des Diazonitrats oder -sulfats mit Methyl- oder Aethylalkohol in Gegenwart von überschüssigem Zinkstaub. 8. Natriummethylat und Natriumäthylat liefern ebenfalls Diphenyl und Benzol. 9. Das Diazobenzolsulfat giebt mit Methylalkohol nur das Methoxylbenzol (Anisol). *Kb.*

F. Gaefs und A. Ammelburg. Ueber das Verhalten einiger Nitro-β-diazonaphtaline[1]). — Das *α_1-β-Dinitro-β_1-diazonaphtalin* liefert beim Eingiefsen in Alkohol und darauffolgendem Erhitzen oder beim Vermischen mit Eiswasser und längerem Stehen nicht das erwartete α_1-β-Dinitronaphtalin, sondern *β-β_1-α_1-Nitronaphtalindiazooxyd* von der Formel:

O—N

.N

NO_2

Diese Verbindung krystallisirt aus Aceton beim langsamen Verdunsten in langgestreckten, scharf zugespitzten, goldgelb gefärbten, dünnen, glänzenden Blättchen, die bei 140 bis 145° ihren Glanz verlieren und bei 150 bis 152° explodiren. Sie giebt weder die Diazoreaction mit R-Salz, noch die Liebermann'sche Reaction.

[1]) Ber. 27, 2211—2215.

Durch Erwärmen auf 90° erleidet sie eine Veränderung. Beim kurzen Erwärmen mit Natronlauge zersetzt sie sich nicht, aber beim längeren Erhitzen färbt sich die Lauge rothbraun. Weder mit Salzsäure noch mit Natronlauge bildet sie Salze. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt unter Gasentwickelung Dunkelfärbung ein. Acetanhydrid löst die Verbindung in der Hitze auf, beim Eingiefsen in Wasser fällt dieselbe indessen unverändert aus. Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 160° veranlafst völlige Verkohlung, mit concentrirter Salzsäure läfst sich jedoch die Verbindung auf diese Temperatur erhitzen, wobei ein aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirender, bei 178° schmelzender, chlorhaltiger Körper entstand. Mit Zinn und Salzsäure kann sie zu einem leicht zersetzlichen Chlorhydrat eines Amidokörpers reducirt werden. *Nitronaphtalindiazooxyd* aus α_1-α_4-β_1-Dinitronaphtylamin. Die Diazoverbindung des α_1-α_4-β_1-Dinitronaphtylamins verhält sich ähnlich wie die zuvor genannte, nur geht die Umwandlung in das Diazooxyd langsamer vor sich. Letzteres wird von den Lösungsmitteln leichter aufgenommen und ist gegen Wärme weniger empfindlich als das Isomere. Aus Aceton krystallisirt es in hellorange gefärbten Prismen, die sich bei 150° schwärzen und bei 155 bis 156° heftig explodiren. Analog verhält sich α_1-β_1-Nitronaphtylamin, dessen Diazoverbindung beim Stehen in wässeriger Lösung nach wenigen Tagen in das Bamberger'sche *Naphtalin-β_1-α_1-diazooxyd* umgewandelt ist. *Kb.*

Ernst Täuber. Ueber die einseitige Diazotirung des Benzidins [1]. — Bekanntlich werden im Benzidin bei der Einwirkung von salpetriger Säure die beiden Amidogruppen gleichzeitig diazotirt. Behufs einseitiger Diazotirung läfst Verfasser p-Tetrazodiphenylsalz auf die äquimolekulare Menge eines Benzidinsalzes einwirken, wobei sich eine Amidogruppe gegen eine Diazogruppe austauscht, und wozu bei einer Temperatur von 10 bis 20° etwa zwei bis drei Tage erforderlich sind. *Amidodiazodiphenylchlorid*, $NH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . N:N . Cl$. 250 g Benzidin löst man in der Wärme in 3,5 Liter Wasser und 470 g 22 proc. Salzsäure und giebt nach dem Erkalten nochmals ebenso viel Salzsäure zu, wobei sich das Chlorhydrat der Base gröfstentheils ausscheidet. Nunmehr diazotirt man die durch Eis gekühlte Lösung mit einer Lösung von 200 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser. Die so erhaltene Diazolösung mischt man der Lösung von 250 g Benzidin in 3,5 Liter Wasser und 500 g 22 proc. Salzsäure zu und läfst zwei bis drei Tage

[1] Ber. 27, 2627—2631.

stehen. Giefst man jetzt diese Flüssigkeit in 1 bis 2 Liter siedendes Wasser langsam ein, so gelangt man zum *p-Amido-p-oxydiphenyl*, das sich schon theilweise aus der heifsen Flüssigkeit in Form des salzsauren Salzes ausscheidet. Das Rohproduct löst man zweckmäfsig in Kalilauge und fällt das siedend heifse Filtrat mit Salzsäure; schliefslich krystallisirt man das salzsaure Salz aus der fünfzig- bis sechzigfachen Menge heifsen Wassers um. Aus diesem Salz erhält man durch Kochen mit sehr verdünnter Sodalösung das Oxyamidodiphenyl, welches zunächst aus Anilin und dann aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 273°, die in Wasser und Aether nahezu unlöslich, in Benzol und Toluol schwer, in Alkohol und siedendem Anilin ziemlich leicht löslich sind. Das Chlorhydrat ist schwer, das Sulfat nahezu unlöslich. *p-Oxy-p-acetamidodiphenyl* entsteht beim Kochen der Base mit Eisessig. Schmelzp. 225°. Es ist in Wasser und Benzol unlöslich, in Alkohol und siedendem Eisessig, wie auch in kaustischen Alkalien leicht löslich. *p-Aethoxy-p-acetamidodiphenyl* krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 210°, und löst sich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Die Acetylgruppe wird merkwürdiger Weise weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien abgespalten, sondern erst beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 120 bis 130°. Das p-Aethoxy-p-acetamidodiphenyl äufsert ganz ähnliche physiologische Wirkung wie das Phenacetin, mit dem es ja auch in seiner Constitution grofse Aehnlichkeit hat. *Kb.*

A. Hantzsch. Ueber stereoisomere Diazoamidoverbindungen[1]). — Wie die Diazoverbindungen[2]), so existiren auch die Diazoamidoverbindungen in zwei stereoisomeren Formen; in Folge dessen schlägt Verfasser zur besseren Unterscheidung complicirt zusammengesetzter Diazoamidoverbindungen den Namen *Benzoldiazoamid*, *-anilid* u. s. w. vor. Die beiden Diazoamidobenzole = Benzoldiazoanilide sind demnach:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.N & & C_6H_5.N \\ \cdot\cdot & \text{und} & \cdot\cdot \\ C_6H_5.NH.N & & N.NH.C_6H_5. \end{array}$$

Syndiazoamidobenzol oder Benzolsyndiazoanilid und Antidiazoamidobenzol oder Benzolantidiazoanilid.

Die bekannten, gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen entsprechen der Anti-Reihe und stehen im Gegensatz zu den gewöhnlichen Di-

---

[1]) Ber. 27, 1857—1866. — [2]) Vgl. das bezügliche Referat in diesem JB., S. 2193.

azobenzolsalzen, welche der Syn-Form angehören. Dieselben kuppeln daher ebenso wenig wie das Antidiazobenzolkalium oder Antidiazonaphtalin oder p-Nitroantidiazobenzolhydrat. Die neu entdeckten stereoisomeren Diazoamidoverbindungen dagegen gehören der Syn-Reihe an und zeigen demgemäſs die Eigenschaften der gewöhnlichen Diazosalze, d. h. sie bilden mit alkoholischem β-Naphtol Azofarbstoffe und zerfallen sehr leicht unter Abstoſsung des Azostickstoffs. Ferner sind sie labiler und im Vergleich zu den erst bei höherer Temperatur verpuffenden Anti-Verbindungen mehr oder weniger explosiv. Die labilen Syn-Derivate können in die stabileren Anti-Derivate verwandelt werden. Zur Darstellung dieser neuen Syndiazoamidoverbindungen läſst man Natriummethylat auf Diazobenzol- oder Diazotoluolchlorid einwirken, oder einfacher trägt man eine kalte, concentrirte, wässerige Diazochloridlösung in überschüssig gesättigte Sodalösung ein. Weiterhin wurde nun versucht, diese neuen Syn-Diazoanilide auch aus Diazobenzolchlorid und Anilin zu erhalten, was in der That gelang und zwar am besten in der Weise, daſs man das bekannte Diazoamidobenzol mit trockenem Salzsäuregas zerlegt, $C_6H_5N_2.NH.C_6H_5 + 2HCl = C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5NH_2.HCl$, und das aus ätherischer Lösung gefällte Salzgemisch in kaltem Wasser löst und in eine concentrirte Lösung von Soda einträgt. *Benzolsyndiazoanilid*,

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \because \\ C_6H_5.NH.N, \end{array}$$

ist ein lichtgelbes Pulver von mikrokrystallinischer Beschaffenheit, in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether, Benzol, Aceton, Chloroform leicht löslich. Die Lösungen, besonders von unreiner Substanz, zersetzen sich sehr bald, desgleichen auch die reine, feste Substanz. Beim Erwärmen der alkoholischen oder benzolischen Lösung auf 25 bis 30° entwickelt sich bereits Stickstoff. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure und beim Erwärmen im trockenen Zustande auf 75° verpufft es unter lebhafter Feuererscheinung. *p-Toluolsyndiazotoluid*,

$$\begin{array}{c} C_7H_7.N \\ \because \\ C_7H_7.NH.N, \end{array}$$

ist äuſserlich dem Benzolderivat sehr ähnlich, nur beständiger wie dieses. Zersetzungspunkt 78°. *p-Brombenzolsyndiazobromanilid*,

$$\begin{array}{c} Br.C_6H_4.N \\ \because \\ Br.C_6H_4.NH.N, \end{array}$$

ist bisher nur in kleiner Menge erhalten worden. Es bildet ein lichtgelbes Pulver, das in trockenem Zustande bei leichtem Druck

schon explodirt. In ätherischer Lösung werden diese neuen Syndiazoanilide analog den gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen gespalten in Diazosalz und das Salz des primären Amins. Die Fähigkeit dieser Syn-Derivate, Farbstoffe zu bilden, ist am besten zu beobachten, wenn man dieselben mit Alkohol oder Aceton übergiefst und mit einer möglichst wenig freies Natron enthaltenden alkalischen Lösung von β-Naphtol übergiefst. Die Färbung tritt rasch ein, wird nach einigen Secunden sehr intensiv und bleibt alsdann auch nach Zusatz von Wasser oder Alkali bestehen. In Berührung mit alkalischen Substanzen gehen die Syn-Derivate in die Anti-Derivate über, so z. B. beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak oder mit wässerig-alkoholischem Natron bezw. Natriumalkoholat. Zu den Anti-Derivaten rechnet Verfasser aufser den bekannten aromatischen Diazoamidoverbindungen auch die gemischten Diazoamidoverbindungen, wie das Benzoldiazodimethylamid, $C_6H_5N:N.N(CH_3)_2$, und die von Wallach[1]) untersuchten Benzoldiazopiperidide, wie $C_6H_5N:N.N.C_5H_{11}$. Ferner legt der Verfasser eine bekannte, bisher structurchemisch ungenügend erklärte Erscheinung, „die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen“, in stereochemischem Sinne aus. Das aus Diazobenzol und Toluidin hergestellte Benzolazotoluid, sowie das aus Diazotoluol und Anilin hergestellte Toluoldiazoanilid verhalten sich bekanntlich chemisch völlig gleich. Beide gehören der Anti-Reihe an und sind somit den als Isodiazobenzolen bezeichneten und für Nitrosamine gehaltenen Antidiazobenzolhydraten vergleichbar. Wie letztere nun bisweilen in der tautomeren Nebenform der Nitrosamine auftreten, so würde auch die tautomere Nebenform des Benzolantidiazotoluids als Toluoldiazoanilid zu denken sein:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ \ddot{} \\ N.OH, \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ \dot{} \\ N:O; \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5N \\ \ddot{} \\ N.NH.C_7H_7; \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5NH \\ \dot{} \\ N:N.C_7C_7. \end{matrix}$$

Zum Schlufs wird in einer Berichtigung noch auf ein Versehen in der Abhandlung über Stereoisomerie der Diazoverbindungen hingewiesen, wo es heifsen mufs, „dafs die Antidiazoreihe die alkalistabilen, die Syndiazoreihe die säurestabilen Formen umfafst“.

Kb.

Eug. Bamberger. Ueber die „stereoisomeren“ Diazoamidoverbindungen von A. Hantzsch[2]). XII. Mittheilung über Diazoverbindungen. — Verfasser stellt fest, dafs das von Hantzsch (vgl. das vorstehende Referat) entdeckte Syndiazoamidobenzol,

---

[1]) Ann. Chem. 235, 233; JB. f. 1886, S. 1014. — [2]) Ber. 27, 2596—2601.

das zu dem altbekannten Antidiazoamidobenzol im Verhältnifs der Raumisomerie stehen soll:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \cdot\cdot \\ C_6H_5.HN.N \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.N \\ \| \\ N.NH.C_6H_5, \end{array}$$

nichts Anderes ist, als das von v. Pechmann (vgl. das Referat in diesem JB., S. 2201) letzthin dargestellte Bisdiazobenzolanilid, $(C_6H_5.N_2)_2.N.C_6H_5$. Desgleichen ist das von Hantzsch vermeintlich neu entdeckte p-Toluolsyndiazotoluid nicht raumisomer mit dem bekannten Antidiazoamidotoluol, sondern identisch mit v. Pechmann's Bisdiazotoluol-p-toluid, $(C_7H_7.N_2)_2.N.C_7H_7$. Die von Hantzsch mitgetheilten Analysen sind demnach falsch. Das v. Pechmann'sche Bisdiazobenzolanilid geht in Berührung mit alkoholischem Ammoniak nach kurzer Zeit in Diazoamidobenzol über, indem eine der beiden Phenylazogruppen losgelöst und durch Wasserstoff ersetzt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5N_2 \\ C_6H_5N_2 \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N\!<\!\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ H. \end{matrix}$$

Die von Hantzsch als Umdrehung der Syn-Form in die Anti-Form erklärte Reaction ist also eine Zersetzung des Bisdiazoanilids. Auch die von Hantzsch hervorgehobene Farbstoffbildungsfähigkeit der angeblich neuen Isomeren, welche sie besonders als Syn-Derivate charakterisiren sollte, zeigen die v. Pechmann'schen Substanzen in deutlicher Weise. Zum Schlufs unterzieht Verfasser noch die Erklärungen von Hantzsch, betreffend die Tautomerie der Diazoamidoverbindungen, einer Kritik. *Kb.*

Walter Beckh und Julius Tafel. Zur Kenntnifs des Diazoamidobenzols[1]). — In einer ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol löst sich Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf und beim Verdunsten des Aethers krystallisirt das *Natriumsalz* des Diazoamidobenzols, $C_6H_5N.NaN:N.C_6H_5$, in langen, gelbrothen Nadeln aus. An feuchter Luft ist das Salz nicht beständig, da es durch Wasser sofort in Natriumhydroxyd und Diazoamidobenzol zerlegt wird. Ferner reagirt es mit Jod, Säurechloriden und dergl. Es ist vorerst nur das mit Benzoylchlorid erhältliche *Benzoyldiazoamidobenzol* beschrieben. Dasselbe krystallisirt aus Aether oder warmem Ligroin in feinen, schwach gelbbraun gefärbten Nädelchen. Schmelzp. 131° unter Zersetzung. Salzsäure spaltet diese Verbindung in salzsaures Diazobenzol und Benzanilid. *Kb.*

[1]) Ber. 27, 2315—2316.

Paul Herschmann. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol [1]). — Die von Zettel [2]) aus Amylnitrit und p-Dichloranilin dargestellte Verbindung liefert bei der Reduction *Dichloranilin* und eine *Base* von der Zusammensetzung des Dichlorphenylhydrazins. Letztere reducirt wohl Fehling-sche Lösung, verbindet sich indessen nicht mit Aldehyden und Ketonen. Der Verfasser hat nun festgestellt, daſs diese Base bei der Behandlung mit Jodlösung [3]) in Dichlorjodbenzol übergeht, und somit in der That ein *Dichlorphenylhydrazin* ist. Hieraus folgt weiterhin, daſs der reducirte Körper eine Diazoamidoverbindung, *Tetrachlordiazoamidobenzol*, ist. Das *Dichlorjodbenzol* siedet bei 250 bis 251°. Das daraus durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser erhältliche *Nitrodichlorjodbenzol* krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 82°. *Kb.*

B. Pawlewsky. Zur Reduction des Paradinitrodiazoamidobenzols [4]). — Verfasser erhielt bei der Reduction des p-Dinitrodiazoamidobenzols drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_5O_2$, $C_{12}H_9N_5O$ und $C_{18}H_{16}N_2$, welche je nach den Bedingungen der Reaction entstehen, und die als Repräsentanten der drei hypothetischen, bis jetzt unbekannten Körperklassen aufzufassen sind. Die zwei erstgenannten Verbindungen werden hier besprochen. Die Darstellung des *p-Dinitrodiazoamidobenzols* gelingt am besten, wenn man p-Nitroanilin in Aethylacetat löst und zur schwach erwärmten Lösung einen Ueberschuſs von Amylnitrit giebt. Beim Schütteln fällt es alsdann sogleich als gelber Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Aethylacetat und Methylalkohol chemisch rein ist. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. der berechneten Menge. Der Schmelzpunkt wurde entgegen den Angaben von Meldola und Streatfield [5]) bei 131° gefunden. 1. Uebergieſst man 2 g des Dinitrodiazoamidobenzols mit 100 ccm absolutem Alkohol und fügt 4 bis 6 g Kalihydrat, in 200 ccm 45 proc. Alkohol gelöst, hinzu, so färbt sich die Mischung sogleich magentaroth. Erwärmt man nun zwei bis vier Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade und versetzt darauf mit kaltem Wasser, dann erhält man als Niederschlag einen braunen, amorphen Körper, der nach dem Trocknen bei 224 bis 226° schmilzt. Seine Lösungen in Methylalkohol, Aceton und Aethyl-

---

[1]) Ber. 27, 767—768. — [2]) Ber. 26, 2471; JB. f. 1893, S. 1920. — [3]) J. pr. Chem. [2] 36, 115; JB. f. 1887, S. 1194. — [4]) Ber. 27, 1565—1568. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 626; JB. f. 1886, S. 998.

acetat sind gelb und werden auf Zusatz von Kalilauge magenta- oder kirschroth. Auf Zusatz von Säuren verschwinden die Färbungen wieder. Der Körper besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_6O_2$ und kann als *p-Diazoamido-diazo-dihydroxybenzol*, $C_6H_4{<}\substack{N(OH).(HO)N \\ N{=\!=}N{-\!-}NH}{>}C_6H_4$, betrachtet werden. 2. Durch Anwendung des Klinger'schen Reductionsverfahrens[1]) erhält man denselben Körper in reinerer Form als ziegelrothes Pulver vom Schmelzp. 225 bis 227°. Uebergiefst man 6 g des p-Dinitrodiazoamidobenzols mit 150 ccm Alkohol, mischt darauf eine Lösung von 20 g Kalihydrat in 150 ccm Alkohol zu und erhitzt eine Stunde zum Sieden, so geht die Anfangs auftretende Roth-färbung in eine dunkelviolette über. Das Product ist ein amorpher, rothbrauner Niederschlag. Ausbeute 10 bis 15 Proc. des Ausgangsmaterials. Derselbe ist in erheblicher Menge nur in Methyl-alkohol, Aceton und Aethylacetat löslich, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei einer Temperatur von 255 bis 260°. Nach seiner Zusammensetzung, $C_{12}H_9N_5O$, ist der Körper wahrscheinlich *Para-diazoamidoazoxybenzol*,

$$C_6H_4{<}\substack{N\overset{O}{-\,-}N \\ N:N.NH}{>}C_6H_4.$$

Die Lösungen sind roth. 4. Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man 5 g des Dinitrodiazoamidobenzols mit Methyl-alkohol übergiefst und nach Zugabe von 10 g Kalihydrat eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach diesem Verfahren entsteht ein reineres Product in Form eines kupferrothen amorphen Pulvers. Die Ausbeute ist indessen etwas geringer. 5. Der Körper $C_{12}H_{11}N_6O_2$ läfst sich durch mehrstündiges Einwirken von stärkerem alkoholischem Kali in Folge von Wasser-entziehung in einen rothbraunen verwandeln, der sich mit rother Farbe löst und in seiner Zusammensetzung dem Körper $C_{12}H_9N_5O$ sehr nahe kommt. Am Schlusse weist Verfasser noch auf die Resultate hin, die Jannovsky[2]) bei der Reduction des Dinitro-azobenzols erhielt. *Kb.*

P. Friedländer und M. Zeitlin. Ueber die Zersetzung einiger substituirter Diazobenzolimide[3]). — Die von P. Griefs[4]) beobachtete Reaction, dafs Diazobenzolimid beim Kochen mit ver-

[1]) Ber. 15, 865; JB. f. 1882, S. 599. — [2]) Monatsh. Chem. 6, 160, 455; JB. f. 1885, S. 1060. — [3]) Ber. 27, 192—198. — [4]) Ber. 19, 313; JB. f. 1886, S. 1006.

dünnter Schwefelsäure glatt in p-Amidophenol übergeht, haben die Verfasser an einigen substituirten Diazobenzolimiden studirt; denn die Reaction verläuft jedenfalls nicht so einfach, wie sie von Griefs durch die Gleichung $C_6H_5N_3 + H_2O = OH.C_6H_4NH_2 + N_2$ ausgedrückt wird, wahrscheinlich entsteht hierbei intermediär Phenylhydroxylamin. Bei passend gewählten Ausgangsproducten konnte vielleicht die Reaction nach der ersten Phase festgehalten und entsprechende Derivate des Hydroxylamins erhalten werden. *o-Tolyldiazimid* erfährt keine glatte Zersetzung. Die Reaction findet bei verdünnterer Schwefelsäure überhaupt nicht statt, oder sie verläuft in anderer Richtung unter Bildung blauer und harziger Producte. *Amidokresol*, in geringer Menge, konnte neben den harzigen Producten nur bei Verarbeitung kleiner Portionen gewonnen werden. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in schwach bräunlichen Prismen, schmilzt bei 174 bis 175° und ist identisch mit p-Amido-m-kresol [1]). Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 161°. Die Umwandlung des o-Tolyldiazimids vollzog sich also durch Wanderung der Hydroxylgruppe in die Parastellung zum Stickstoff. *o-Nitrodiazobenzolimid*, das analog der p-Verbindung [2]) entsteht und in glatten Spiefsen vom Schmelzp. 5[illegible]° krystallisirt, wurde mit einem Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser gelinde erwärmt, bis die Stickstoffentwickelung beendet war. Aus der rothen Lösung krystallisirten gelbbraune Prismen des *schwefelsauren m-Nitro-o-amidophenols*. Die Reaction verläuft glatt, ohne dafs Zwischenstadien beobachtet wurden. Das *Nitroamidophenol*, $NH_2 : NO_2 : OH = 1:2:6$, krystallisirt aus Wasser in feinen, rothen Nadeln. Schmelzp. 135 bis 136°. Die in Alkalien lösliche *Monoacetylverbindung* ist erhältlich bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid und krystallisirt aus Wasser in feinen, gelbrothen Nädelchen. Bei dieser Umwandlung ist also die Hydroxylgruppe in die o-Stellung zum Stickstoff gewandert. *p-Nitrodiazobenzolimid* [2]). Die Zersetzung verläuft weniger glatt, deshalb ist das Arbeiten mit kleinen Portionen empfehlenswerth. Das einzige Reactionsproduct ist *p-Nitro-o-amidophenol*, $NH_2 : NO_2 : OH = 1:4:2$, das aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure in hellbraunen Nädelchen krystallisirt. Schmelzp. 201 bis 202°. Alkalien lösen es mit orangerother Farbe, sein *Sulfat* bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, hellgelbe, glänzende Blättchen. *m-Nitrodiazobenzolimid* wird analog der o-Verbindung

[1]) Ann. Chem. 259, 217; JB. f. 1890, S. 1199. — [2]) Ber. 25, 3328; JB. f. [illegible]2, S. 577.

zersetzt und liefert hierbei *o-Nitro-p-amidophenol*, $NH_2 : NO_2 : OH = 1:3:4$, das aus Wasser in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 126 bis 128°. Das in Alkali lösliche *Monacetylderivat* bildet gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 157 bis 158°. *o-Nitro-p-tolyldiazimid* verhält sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure etwas anders, als die seither genannten Verbindungen. Es verliert zwar auch quantitativ 2 At. Stickstoff; aber die Schwefelsäurelösung enthält kein Nitroamidokresol, sondern eine in verdünnter Schwefelsäure leicht lösliche Verbindung, die bei der Reduction in m-Toluylendiamin übergeht. Die Verfasser vermuthen in dieser Verbindung das leicht condensirbare *o-Nitro-p-tolylhydroxylamin*. *Kb.*

Azoverbindungen.

C. Paal und J. Kretschmer. Zur Kenntnifs der Amidosulfonsäure[1]). — Das *Silbersalz* dieser Säure, NH_2SO_3Ag, wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man die concentrirte, wässerige Lösung der Säure mit Silbercarbonat sättigt und das in Wasser leicht lösliche Salz mit Alkohol fällt. Es bildet weifse, glänzende, lichtbeständige Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen. Das *Kupfersalz* entsteht beim Digeriren einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd und krystallisirt nach dem Eindampfen in kleinen, blauen Nadeln aus. Das aus Bleicarbonat und der Säure erhältliche *Bleisalz* fällt aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol als farbloses Oel aus, das nach einiger Zeit in kurzen Nadeln krystallisirt. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich langsam in Bleisulfat. Der *Aethylester*, $NH_2SO_3C_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das mit Alkohol verriebene amidosulfonsaure Silber und bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als farblose, zähe Flüssigkeit zurück, die in jedem Verhältnifs mit Wasser und Alkohol, nicht aber mit Aether mischbar ist und nicht unzersetzt destillirt. An feuchter Luft und besonders rasch in wässeriger Lösung wandelt er sich in äthylschwefelsaures Ammonium um. Zu dem gleichen Resultat gelangt man beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160°. *Amidosulfonsaures Anilin*, $NH_2 . SO_3H . NH_2C_6H_5$, entsteht beim Auflösen von Anilin in einer wässerigen Lösung der Säure und krystallisirt in grofsen, farblosen Blättern, die sich in Alkohol wenig, in Aether gar nicht lösen. Schmelzp. 148 bis 149°. Er-

[1]) Ber. 27, 1241—1247.

hitzt man indessen die Amidosulfonsäure mit Anilin zum Sieden, so bildet sich *phenylsulfaminsaures (anilidosulfonsaures) Ammonium*, $C_6H_5NH.SO_3.NH_4$, das nach genügender Reinigung aus Wasser in weifsen Blättchen krystallisirt, die sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, gar nicht in Aether, Ligroin, Essigäther und Benzol lösen. Bei höherer Temperatur schwärzen sich die Krystalle. *Amidosulfonsaures Phenylhydrazin*, $NH_2.SO_3H.NH_2.NH.C_6H_5$, entsteht wie das Anilinsalz und krystallisirt in grofsen, weifsen, in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslichen Nadeln. Schmelzpunkt nicht ganz scharf 124°. Das *phenylhydrazidosulfonsaure (benzolhydrazosulfonsaure) Ammonium*, $C_6H_5NH.NH.SO_3.NH_4$, bildet sich beim vorsichtigen Erhitzen von Amidosulfonsäure mit Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, flachen, weifsen Nadeln, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser leicht, in heifsem Alkohol ziemlich schwer, in Aether und Benzol gar nicht löslich sind. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes reducirt Quecksilberchlorid und Silbernitrat. Durch Quecksilberoxyd wird das Salz zu *benzolazosulfonsaurem Ammonium*, $C_6H_5.N_2.SO_3.NH_4$, oxydirt. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen oder flachen Nadeln, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Aus diesem Ammoniumsalz können mit concentrirter Kali- oder Natronlauge die entsprechenden Alkalisalze in Form gelber Blättchen und mit Silbernitrat das Silbersalz in Form goldglänzender Blätter erhalten werden. Durch Zersetzung des in Wasser suspendirten Silbersalzes mit der berechneten Menge Salzsäure entsteht eine rothe Lösung der *freien Benzolazosulfonsäure*, die aber wegen ihrer Unbeständigkeit bis jetzt nicht in fester Form isolirt werden konnte. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das in Alkohol suspendirte Silbersalz gelangt man zum *Aethylester* der Benzolazosulfonsäure, welcher als zähflüssiges, dunkelrothes, ziemlich leicht zersetzliches Oel nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung im Vacuum zurückbleibt. Der Ester konnte nicht weiter gereinigt werden, da er weder erstarrt noch unzersetzt flüchtig ist. In Alkohol und Essigester in jedem Verhältnifs löslich. Die Verfasser beabsichtigen das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen aliphatische, aromatische, primäre und secundäre Amine, sowie gegen asymmetrische Hydrazine zu untersuchen. *Kb.*

Franz Krückeberg. Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigäthylester[1]). — Die

[1]) J. pr. Chem. [2] 49, 321—354.

Lösung von 100 g Cyanessigäthylester in 500 g absolutem Alkohol wurde mit der Lösung von 100 g Natriumacetat in 1000 g 50 proc. Alkohol gemischt und dann allmählich mit der äquivalenten Menge (124 g) Diazobenzolchlorid, welche aus 82 g Anilin, 400 g Wasser, 322 g 25 proc. Salzsäure, 62 g Natriumnitrit und 160 g Wasser dargestellt wurde, versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zunächst und dann scheidet sich der *Benzolazocyanessigester*, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, in gelben Krystallen aus, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin schwer, in Wasser unlöslich sind. Aus Ligroin krystallisirt der Ester in gelben, seideglänzenden Nadeln. Die aus Aether oder Chloroform krystallisirte Verbindung schmilzt, wie Haller[1]) bereits angiebt, unverändert bei 125°, während die aus höher siedenden Solventien krystallisirte Substanz allmählich immer niedriger schmilzt, was durch den Uebergang der labilen in die stabile Modification bedingt ist. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt nicht die erwartete Verseifung des Esters ein, sondern es scheidet sich in gelben Krystallen das Kaliumsalz, $C_{11}H_{10}KN_3O_2 . 2H_2O$, aus, welches in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich ist, an der Luft sein Krystallwasser verliert und dann auch in Wasser schwer löslich wird. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit anderen Metallsalzlösungen flockige, in Wasser unlösliche Niederschläge; so ist die Fällung mit Silbernitrat gelb und lichtbeständig, mit Kupferacetat hellgrün, mit Ferrosulfat grün, mit Bleiacetat, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Stannochlorid hell- bis dunkelgelb. Verdünnte, überschüssige Säuren zersetzen das Kaliumsalz unter Abscheidung des ursprünglichen Esters. Wenn man indessen die verdünnte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit n-Salzsäure genau neutralisirt, so entsteht ein Niederschlag, der aus Ligroin in rhombischen Krystallen krystallisirt, bei 82° schmilzt und analog dem Ester, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, zusammengesetzt ist. In der Folge wird von diesen beiden Isomeren der bei der Herstellung zunächst gewonnene Ester mit α (labile Form), der andere mit β (stabile Form) bezeichnet. Die Ueberführung der α-Verbindung in die stabile β-Verbindung gelingt auf verschiedenem Wege, so durch Erhitzen auf 130° oder durch längeres Erwärmen der alkoholischen Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 80° oder durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine kalte, wasserfreie, alkoholische Lösung oder am besten durch Einleiten von

[1]) Compt. rend. **106**, 1171; JB. f. 1888, S. 1950.

Kohlensäure in die Lösung des Kaliumsalzes. Die Umwandlung der β- in die α-Modification kann indessen nur mit Hülfe des Kaliumsalzes und überschüssiger Mineral- oder Essigsäure bewirkt werden. Beide Isomere sind optisch inactiv. Alkohol löst beide Isomere gleich leicht, während Benzol von der α-Verbindung bedeutend weniger aufnimmt als von der β-Verbindung. Wirkt trockenes Ammoniakgas auf die warme, alkoholische Lösung des Esters ein, so wird die Aethoxylgruppe abgespalten unter Bildung des *Amids der Benzolazocyanessigsäure*, $H.C(N_2.C_6H_5).(CN).CO.NH_2$. Letzteres ist in Eisessig leicht, in Alkohol oder Wasser schwer, in Benzol oder Aether fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp. 245°. Säuren verändern es nicht. In wässeriger Kalilauge löst es sich beim gelinden Erwärmen auf unter Bildung des aus Alkohol in dünnen, grofsen Blättchen krystallisirenden *Azobenzolkaliumcyanacetamids.* Beim längeren Kochen mit Kalilauge tritt Zersetzung in Anilin, Ammoniak und Kaliumcyanid ein. Die β-Verbindung liefert das gleiche Amid. *Derivate* des *Benzolazocyanessigesters. Aethylbenzolazocyanessigester* entsteht aus dem Kaliumsalz und Bromäthyl. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in grofsen, farblosen Rhomboëdern. Schmelzp. 72°. *Benzoylbenzolazocyanessigester* bildet sich aus dem Kaliumsalz und Benzoylchlorid und krystallisirt aus Benzol in weifsen Nadeln. Schmelzp. 158°. *Carboxäthylbenzolazocyanessigester*, erhalten aus dem Kaliumsalz und Chlorkohlensäureester, krystallisirt in weifsen Nadeln. Schmelzp. 107°. Beim Erwärmen der Aethylverbindung mit alkoholischem Kali entsteht die bei 147° schmelzende, schwach gelb gefärbte *Aethylbenzolazocyanessigsäure*, während die Benzoyl- und die Carboxäthylverbindung unter Abspaltung der Benzoyl- bezw. Carboxäthylgruppe und Rückbildung des Kaliumsalzes des Benzoylazocyanessigesters zersetzt werden. Alkoholisches Ammoniak wirkt auf die Aethylverbindung ein unter Bildung des bei 155° schmelzenden, fast farblosen *Aethylbenzolazocyanacetamids.* Die beiden anderen Derivate werden schon in der Kälte durch alkoholisches Ammoniak zersetzt unter Bildung des bereits erwähnten Benzolazocyanacetamids. Schmelzp. 245°. Wässerige Kalilauge zersetzt beim Kochen den Benzolazocyanessigester in das *Amid* der *Benzolazoessigsäure* oder vielmehr der isomeren *Phenylhydrazonessigsäure*, das aus Wasser in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 178° schmilzt:

$$\begin{array}{l} CN.C:N.NH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \cdot \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} + 2\,KHO + H_2O = NH_2.CO.CH:N.NH.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5OH.$$

Die Lösung des Amids in verdünnten Mineralsäuren ist violett gefärbt. Aus der concentrirten salzsauren Lösung scheiden sich grüne Nadeln ab. Die alkoholische Lösung des Amids reducirt Fehling'sche Lösung und Silbernitrat. Durch Verseifung des Amids mit alkoholischer oder wässeriger Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der *Benzolazo-* oder richtiger der *Phenylhydrazonessigsäure* und aus letzterem durch Mineralsäuren die freie Säure, die aus Aether-Ligroin in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt und bei 137° unter Zersetzung schmilzt. Die Säure erwies sich identisch mit der von Elbers[1]) dargestellten. Dieses Resultat ergiebt, dafs das Kaliumsalz des sogenannten Benzolazocyanessigesters das Salz des *Phenylhydrazoncyanessigesters*:

$$CN.C:N.NK.C_6H_5$$
$$COOC_2H_5,$$

ist. Aethylbenzolazocyanessigester erleidet beim Kochen mit Kalilauge tiefgehende Zersetzung, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° entsteht Ammoniak und Aethylanilin. Die Versuche zur Darstellung isomerer Aethyl-, Benzoyl- und Carboxäthylderivate des Benzolazocyanessigesters waren ohne Erfolg, denn die Mischung von Natriumäthylcyanessigester[2]) mit Diazobenzolchlorid zersetzt sich, während Natriumbenzoylcyanessigester und Natriumcyanmalonsäureester[3]) unverändert blieben. *Einwirkung von salpetriger Säure auf α- und β-Benzolazocyanessigester.* In eine auf + 5° abgekühlte, 10proc. benzolische Lösung der α-Modification wurde salpetrige Säure eingeleitet, wobei sich in weifsen, krystallinischen Blättchen ein Additionsproduct des Esters mit Salpetrigsäureanhydrid:

$$CN.C(N_2H.C_6H_5).N_2O_3$$
$$COOC_2H_5,$$

ausschied. Die Verbindung zersetzt sich an der Luft, explodirt beim Erwärmen auf 70° mit heftigem Knall, schwerer durch Schlag, ist in Wasser leicht, in anderen Lösungsmitteln unlöslich und giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Die stark sauer reagirende, wässerige Lösung erleidet auf Zusatz von Kalilauge eine dunkle Färbung und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Phenol. Beim Erwärmen mit Benzol oder Alkohol entweichen braune Dämpfe bezw. tritt Gasentwickelung ein. In verdünnter Schwefelsäure löst sie sich langsam auf unter Bildung

[1]) Ann. Chem. 227, 353; JB. f. 1885, S. 1084. — [2]) Compt. rend. 105, 170; JB. f. 1887, S. 1640. — [3]) Compt. rend. 104, 1618; JB. f. 1887, S. 1604.

von salpetriger Säure und Phenol. Die β-Modification liefert bei analoger Behandlung dieselbe Verbindung. Wirkte salpetrige Säure auf den α- oder β-Ester in alkoholischer oder ätherischer Lösung ein, so konnte kein bestimmtes Product gewonnen werden. Leitet man indessen bei Zimmertemperatur salpetrige Säure in die benzolische Lösung der beiden Ester ein und versetzt nach etwa einer halben Stunde mit Ligroin, so fällt ein aus Alkohol in grün gefärbten Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_4O_4$ aus. Derselbe schmilzt bei 178°, ist in Benzol leicht, in Alkohol, Ligroin und Wasser schwer löslich und giebt die Liebermann'sche Reaction nicht. Das aus der alkoholischen Lösung des Körpers mit Silbernitrat erhältliche Silbersalz ist ebenfalls grün. *Einwirkung von Halogenen auf Benzolazocyanessigester.* Das Kaliumsalz des Esters liefert bei der Behandlung mit Chlorwasser kein bestimmtes Product, während bei Behandlung mit alkoholischer Jodlösung die β-Modification des Esters abgeschieden wurde. Bromwasser hingegen liefert ein in gelben Blättchen krystallisirendes *Dibromderivat*, $C_{11}H_9Br_2N_3O_2$. Schmelzpunkt 166°. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht daraus das bei 80° schmelzende Dibromanilin (NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4). Die Constitution des Dibromderivates wäre demnach:

```
        C.NH.N:C.CN
   HC/    \C.Br  COOC2H5.
   HC      CH
     \    /
       C.Br
```

Reductionsversuche mit metallischem Natrium führten zu dem Natriumsalz des Esters. Bei der Einwirkung von Zink auf die Lösung des Esters in Eisessig entstand Anilin. *Einwirkung von homologen Diazosalzen auf Cyanessigester. o-Toluolazocyanessigester*, $CN.C(N_2H.C_6H_4.CH_3).COOC_2H_5$, krystallisirt aus Aether in gelben Rhomboëdern und existirt ebenfalls in zwei Modificationen, von denen die α-Modification bei 85°, die β-Modification bei 133° schmilzt. Der Uebergang der α- in die stabile β-Modification erfolgt sehr leicht. Die Löslichkeit der α-Verbindung in Benzol ist etwa fünfmal so grofs, als die der β-Verbindung. Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischem Kali wird derselbe verseift, wodurch man zur *o-Toluolazocyanessigsäure = o-Toluolhydrazoncyanessigsäure* gelangt. Schmelzp. 173° unter Zersetzung. *p-Toluolazocyanessigester* wurde ebenfalls in zwei Modificationen erhalten, von denen die α-Modification bei 116 bis 118° schmilzt. Durch Erwärmen derselben auf 120 bis 130°, sowie

durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Kohlensäure entsteht die stabilere β-Modification vom Schmelzp. 75°. Analog dem Benzolazoester läfst sich derselbe nicht durch alkoholisches Kali verseifen. Die Löslichkeit der beiden Ester in Alkohol und Benzol ist derjenigen der beiden Benzolazoester ähnlich. *m-Xylolazocyanessigester* kommt ebenfalls in zwei Modificationen vor, von denen die labile α-Verbindung bei 74 bis 75° und die stabile β-Verbindung bei 166° schmilzt. In ihren physikalischen Eigenschaften sind sie den beiden o-Toluolazoestern sehr ähnlich, nur lassen sie sich nicht mit alkoholischem Kali verseifen. *Pseudocumolazocyanessigester* existirt ebenfalls in zwei Modificationen. Die α-Verbindung schmilzt bei 100°, die β-Verbindung bei 136°. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali erfolgt Verseifung. Die *Pseudocumolazocyanessigsäure*, $CN.C:[N_2H.C_6H_2(CH_3)_3].COOH$, schmilzt bei 184°. *Carboxylphenylhydrazoncyanessigester*, $CN.C:(N_2H.C_6H_4.COOH).COOC_2H_5$, der aus Diazoanthranilsäure und Cyanessigester gewonnen wurde, kommt nur in einer Modification vor und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp. 215°. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht daraus wieder Anthranilsäure. In einer Schlufsbetrachtung weist der Verfasser darauf hin, dafs die aus der Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Cyanessigester hervorgehenden Producte mit Ausnahme des letztgenannten in zwei Modificationen vorkommen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften scharf von einander unterscheiden. Auf das chemische Verhalten scheint das in ihnen enthaltene aromatische Radical einen Einflufs auszuüben. Nach den Reactionen der β-Verbindungen sind dieselben jedenfalls als Ester der Hydrazoncyanessigsäure anzusehen. Die Constitution der α-Verbindungen kann in Folge des leichten Ueberganges derselben in die β-Verbindungen mit Sicherheit nicht angegeben werden. Theoretisch läfst sich die Isomerie durch drei Möglichkeiten erklären: I. dafs beide Verbindungen stereoisomer nach folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} CN.C.COOC_2H_5 \\ \ddot{} \\ {}^{H}_{C_6H_5}{>}N.N \end{array} \qquad \begin{array}{c} CN.C.COOC_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.N{<}^{H}_{C_6H_5} \end{array}$$

oder II. tautomer nach folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} CN.CH.COOC_2H_5 \\ \cdot \\ N:N.C_6H_5, \end{array} \qquad \begin{array}{c} CN.C.COOC_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

sind, oder III. dafs durch die Wanderung des Hydrazonwasserstoffs zum Stickstoff des Cyans eine Verbindung von der Formel:

$$\begin{array}{c} NH.C.C.COOC_2H_5 \\ C_6H_5.N.N \end{array}$$

entsteht. Polymerie ist ausgeschlossen, da beide Verbindungen dieselbe Molekulargröfse haben. *Kb.*

P. Jacobson und P. Piepenbrink. Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. V.[1]). — Im Verfolg der früheren Versuche[2]) haben die Verfasser nunmehr die Frage geprüft, ob auch die o-Azophenole in Form ihrer Aether zur Semidinumlagerung sich fähig erweisen. Hierbei war von vornherein zu erwarten, dafs diejenigen o-Azophenole, welche in beiden Benzolkernen die p-Stellungen unbesetzt haben, zur Semidinumlagerung ungeeignet sind und vielmehr in Abkömmlinge des Benzidins übergehen werden. In der That haben Nölting u. Werner[3]) sowohl aus dem Benzolazo-p-kresetol, wie aus dem o-Toluolazo-p-kresetol echte Benzidinbasen erhalten, und ebenso haben Verfasser die entsprechende m-Toluolverbindung in eine Diphenylbase umlagern können. Dagegen ist bei dem p-Toluolazo-p-kresetol die Benzidinumlagerung unmöglich, und es entsteht bei der Reduction dieser Verbindung daher ein Diphenylaminderivat, welches als ein p-Semidin, und zwar als *2,4'-Dimethyl-5-äthoxy-4-amidodiphenylamin*:

$$CH_3\langle__\rangle\cdot NH\cdot\langle__\rangle NH_2 \quad (OC_2H_5,\ CH_3),$$

zu betrachten ist. *m-Toluol-azo-p-kresol*, $CH_3.C_6H_4-N_2-C_6H_3(OH)(CH_3)$, durch Combination von diazotirtem m-Toluidin mit einer alkalischen Lösung von p-Kresol als schmutzigbrauner Niederschlag erhalten, krystallisirt aus Ligroin in derben Krystalldrusen, welche bei 95° schmelzen und in Alkohol, Aether und warmem Ligroin leicht löslich sind. Durch Aethyliren entsteht daraus *m-Toluol-azo-p-kresetol*, $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)(CH_3)$, abgestumpfte Prismen aus Alkohol vom Schmelzp. 76°. Zur Reduction wurde dasselbe (10 g) mit der achtfachen Menge Alkohol angerührt und in mehreren Antheilen in 160 g einer gelinde erwärmten Zinnchlorürlösung (40 Zinnchlorür in 100 ccm 38 proc. Salzsäure) eingetragen. Die Reduction geht sehr leicht von statten. Das in üblicher Weise isolirte Zinndoppelsalz der neuen Base wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Base aus der eingeengten Lösung durch rauchende Salzsäure als Chlorhydrat ge-

---

[1]) Ber. 27, 2700—2714. — [2]) JB. f. 1893, S. 1925—1928. — [3]) JB. f. 1890, S. 1066—1068.

fällt. Dieses, durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure in schönen, rosettenförmigen Aggregaten erhalten, besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O \cdot 2HCl$. Die freie Base ist wenig krystallisationsfähig und wurde nicht weiter untersucht. Sie enthält zwei primäre Amidogruppen. Beim Erwärmen mit Salicylaldehyd (2 Mol.) in alkoholischer Lösung entsteht ein Oxybenzylidenderivat, $C_{16}H_{16}ON_2 = (CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, goldgelbe Krystallaggregate aus Alkohol vom Schmelzp. 127°. Die Base ist somit *Dimethyläthoxy-diamidodiphenyl*:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C_6H_3 - C_6H_2 \langle \begin{matrix} NN_2 \\ CH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Ob die Amidogruppen die beiden p-Stellungen einnehmen und die neue Base somit ein wahres Analogon des Benzidins ist, steht noch dahin. *p-Toluol-azo-p-kresetol* schmilzt nicht, wie Nölting u. Werner[1]) angeben, bei 171°, sondern schon bei 43° und bildet aus Alkohol zolllange, glänzende, hellrothe Nadeln. Die Reduction dieser Substanz wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie die der m-Verbindung und dabei ein krystallisirtes Zinndoppelsalz erhalten. Dasselbe sowie die Mutterlauge wurden getrennt untersucht. Das Zinnsalz wurde in üblicher Weise zerlegt und die freie Base aus der stark verdünnten Lösung des Chlorhydrates mittelst Soda in Flocken abgeschieden. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt sie in farblosen, silberglänzenden Schuppen, schmilzt bei 108 bis 109°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich und hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O$. Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat sind in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren daraus in farblosen Nadeln. Wird die verdünnte salzsaure Lösung der Base mit etwas Natriumnitrit versetzt, so färbt sie sich zunächst orangeroth und bei weiterem Zusatz von Nitrit goldgelb ohne Abscheidung eines Niederschlages; die Base zeigt somit das Verhalten der p-Semidine. Sie enthält nur *eine* primäre Amidogruppe. Das *Monacetylderivat*, $C_{16}H_{18}NO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, durch mehrstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Eisessig gewonnen, krystallisirt aus Ligroin in langgestreckten, schiefen, bei 125° schmelzenden Täfelchen, welche in Ligroin schwer löslich sind. Der *Sulfoharnstoff*, $(C_{16}H_{18}NO \cdot NH)_2CS$, wurde durch sechsstündiges Kochen von 1 Thl. Base mit je 5 Thln. Alkohol und Schwefelkohlenstoff dargestellt. Vierseitige Tafeln aus Benzol, welche bei 176,5° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol schwer, in Ligroin unlöslich sind. Das *Oxy-*

[1]) JB. f. 1890, S. 1066—1068.

benzylidenderivat, $C_{16}H_{18}NO.N{=}CH.C_6H_4.OH$, durch Kochen der Base mit überschüssigem Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung bereitet, bildet aus Alkohol schiefwinklige Täfelchen, schmilzt bei 157° und ist von den üblichen organischen Lösungsmitteln nur in Ligroin nicht löslich. Neben der Amidogruppe enthält die Base noch eine Imidgruppe. Bei einstündigem, gelindem Erwärmen mit der fünffachen Menge Acetylchlorid bildet sie ein Diacetylderivat:

$$C_{16}H_{17}O\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.COCH_3}{N.COCH_3}.$$

Dasselbe wird aus seiner Lösung in heifsem Eisessig durch Wasser in kleinen, büschelförmigen Stäbchen abgeschieden, schmilzt bei 165° und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin schwer, in Aether nicht löslich. Dafs die Imid- und Amidogruppe in p-Stellung zu einander stehen, wird durch das typische Verhalten der Base gegen Oxydationsmittel bewiesen. Beim Schütteln mit Bleisuperoxyd färbt sich die ätherische Lösung tiefroth; der durch Reiben und Befeuchten mit Methylalkohol krystallinisch werdende Rückstand löst sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe. Durch Zinkstaub tritt Entfärbung ein, beim Stehen an der Luft färbt sich die reducirte Lösung wieder blau. — Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wird die Base in ein phenylirtes Chinonimid übergeführt. 2 g der Base werden in einem Gemisch von 120 g Wasser und 12 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung, aus welcher sich ein Theil des Sulfats abscheidet, eine Auflösung von 4 g Kaliumbichromat in 40 g Wasser tropfenweise zugegeben. Der tiefrothen Reactionsflüssigkeit entzieht Aether das Oxydationsproduct, das *Aethoxytoluchinontoluid*:

$$CH_3\langle\quad\rangle.N:\langle\quad\rangle:O,\ \text{(mit } OC_2H_5 \text{ und } CH_3 \text{ am Chinonring)}$$

welches aus Petroläther in granatrothen, durchsichtigen Prismen krystallisirt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, bei 76° schmilzt, bei höherem Erhitzen ein gelbes Sublimat und beim Kochen mit verdünnten Säuren p-Toluidin liefert. Aus der Bildung dieses Oxydationsproductes und seiner Spaltung unter Entstehung von p-Toluidin folgt im Zusammenhang mit den vorher beschriebenen Reactionen, dafs die durch Umlagerung aus dem p-Toluol-hydrazo-p-kresetol entstehende Base ein p-Semidin von der Eingangs angegebenen Constitution ist. Aus den ursprünglichen Mutterlaugen von dem Zinndoppelsalz dieser Base wurde

ferner auf die übliche Weise ein Basengemisch gewonnen, welchem durch Auflösen in Salzsäure noch ein kleiner Theil des p-Semidins, dessen Chlorhydrat ungelöst blieb, entzogen werden konnte. Der Rest der wieder in Freiheit gesetzten Basen wurde unter 60 mm Druck bis 200° abdestillirt und aus dem Destillat durch Fractioniren einerseits p-Toluidin, andererseits ein Kresetidin *(1-Methyl-3-amino-4-äthoxybenzen)* erhalten. Dieses schmolz bei 42°, destillirte bei 240° und lieferte ein bei 106° schmelzendes Acetylderivat. Der bei der Destillation verbliebene Rückstand ging unter 35 mm Druck bei 237 bis 243° über. Durch Kochen des spröden, zerreiblichen Productes mit Salicylaldehyd in methylalkoholischer Lösung konnte daraus ein Oxybenzylidenderivat, $C_{16}H_{16}O(N:CH.C_6H_4.OH)_2$, dargestellt werden, welches aus der mit Methylalkohol verdünnten und in der Kälte zur Krystallisation hingestellten Reactionsflüssigkeit in kleinen, goldgelben Kryställchen anschiefst, bei 106° schmilzt und in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich ist. Die Entstehung dieses Derivates beweist, dafs die zu Grunde liegende Base ein primäres Diamin ist, und dafs das p-Toluol-hydrazo-p-kresetol neben der p-Semidinumlagerung zum Theil auch eine solche in eine Diphenylbase:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C_6H_3 - C_6H_2 \!\!<\!\! \begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

erfährt. *Kp.*

Chas. Mills. Studien über die Structur von Azobenzol. Die Einwirkung von Brom auf Azobenzol; Bildung von Tetrabrombenzidin [1]. — Auf in Essigsäure oder Chloroform gelöstes Azobenzol wirkt Brom sehr wenig ein, das meiste Azobenzol bleibt unverändert. In essigsaurer Lösung wurden kleine Mengen von *m-Bromazobenzol*, Schmelzp. 55 bis 56°, und *o-Dibromazobenzol*, Schmelzp. 187°, in Chloroformlösung kleine Mengen von *o-Bromazobenzol*, Schmelzp. 87°, *o-Dibromazobenzol* und *p-Dibromazobenzol*, Schmelzp. 205°, erhalten. Beim Erhitzen des Azobenzols mit Brom im geschlossenen Rohre bei 100° entsteht sym. *Tribromanilin* und Harz. Nach Werigo sollte bei der Einwirkung von Brom auf eine heifse, alkoholische Lösung des Azobenzols das Tetrabromazobenzol entstehen, aber der Verfasser hat festgestellt, dafs sich dabei *Tetrabrombenzidin* bildet. Beim Kochen des Tetrabrombenzidins mit überschüssigem Acetanhydrid wird das *Tetraacetat* erhalten, welches aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, bei 306° schmilzt und in Schwefelkohlenstoff sowie Chloroform leicht, in Alkohol schwer,

[1] Chem. Soc. J. 65, 51—56.

in Aether und Petroläther nicht löslich ist. Das entsprechende Derivat des Benzidins entsteht erst bei längerer Einwirkung des Acetanhydrides und krystallisirt aus Alkohol-Benzol in langen, seidenartigen Nadeln, die in Benzol sowie Aether wenig, in Alkohol sowie Chloroform leicht löslich sind. Schmelzp. 214 bis 215°. Im Vergleich zu der leichten Bildung eines Diacetates des Tri-bromanilins scheint es, als ob die Wasserstoffatome in der Amidogruppe um so leichter ersetzbar sind, je weniger basisch das Amin ist. Behufs Ermittelung der Constitution des Tetrabrombenzidins wurde es in concentrirter Schwefelsäure durch Zugeben von gepulvertem Natriumnitrit diazotirt. Nach einigen Stunden wurde die Mischung in absoluten Alkohol eingegossen. Das auf diese Weise erhaltene Product war selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht rein, weshalb es mit einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure gekocht wurde. Nach dieser Behandlung krystallisirte das *Tetrabromdiphenyl* aus Benzol in weifsen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzp. 189°. Beim Kochen mit einer essigsauren Auflösung von Chromsäure wurden kleine Mengen von *Di-m-dibrombenzoësäure* erhalten, Schmelzp. 212 bis 213°, woraus hervorgeht, dafs das Tetrabrombenzidin ein Tetraorthoderivat ist. *Kb.*

R. Boyd. Reduction von p-Toluolazodimethylanilin [1]). — Die genannte Azoverbindung geht bei der Reduction in ein Semidin von der Constitution:

$$\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{C_6H_3}}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$$

über. Die Azoverbindung wurde ähnlich dem Verfahren von Möhlau [2]) dargestellt. 50 g p-Toluidin wurden in 500 ccm Wasser und 112 ccm concentrirter Salzsäure von 38 Proc. gelöst, mit 32 g Natriumnitrit diazotirt und dann in eine kalte Lösung von 60 g Dimethylanilin in 300 ccm Wasser und 45 ccm Salzsäure eingegossen. Nach Verlauf einer Stunde wurde das Product mit 250 g Natriumacetat gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Schmelzp. 169°, nach Möhlau 168 bis 168,5°. Die Reduction wurde mit Stannochlorid auf verschiedene Weise bewirkt: 1. in Gegenwart von Alkohol. 5 g der Azoverbindung wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und allmählich zu 30 ccm warmer Stannochloridlösung (40 g in 400 ccm concentrirter Salzsäure) zugefügt. Nach theilweiser Verdampfung des Alkohols wurde mit Natronlauge übersättigt

[1]) Chem. Soc. J. 65, 879—889. — [2]) Ber. 17, 1492; JB. f. 1884, S. 1333.

und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten 4,5 g eines öligen Rückstandes, der aus 70 Proc. einer Mischung von p-Toluidin und Amidodimethylanilin und 12 Proc. der Semidinbase bestand. 2. Reduction bei mäfsiger Temperatur ohne Alkohol. Das Product bestand aus 53 Proc. des obigen Gemisches und 37 Proc. der Semidinbase. 3. Reduction bei gewöhnlicher Temperatur ohne Alkohol. Das Resultat war noch günstiger, indem 52 Proc. der obigen Mischung und 43 Proc. der Semidinbase erhalten wurden. Hieraus ist ersichtlich, dafs die Gegenwart von Alkohol die Spaltung der Hydrazoverbindung begünstigt und dafs für die Umlagerung die Reduction in der Kälte ohne Alkohol empfehlenswerther ist. Zur Entfernung des p-Amidodimethylanilins und p-Toluidins wird das ölige Reactionsproduct im Vacuum destillirt, wobei als Rückstand eine braune, harzige Masse bleibt, aus der durch Extraction mit leicht siedendem Benzin die Semidinbase gewonnen wird. Aus dieser Lösung scheidet sich die Base in meist farblosen Nadeln aus, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Schmelzp. 69 bis 70°. Mit Eisenchlorid giebt die salzsaure Lösung der Base eine violette Färbung, die rasch roth und auf Zusatz von Salzsäure gelb wird. Beim längeren Kochen der Base mit Ameisensäure unter Einleiten von Kohlensäure bildet sich eine Verbindung, die beim Eingiefsen in Wasser ausfällt und nach der Behandlung mit Soda aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt. Schmelzp. 110 bis 111°. Der Körper entsteht nach der Gleichung $C_{15}H_{19}N_3 + CH_2O_2 = C_{16}H_{17}N_3 + 2H_2O$ und ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich, aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure das Nitrat in weifsen Nadeln aus. Beim Kochen der Base in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd entsteht nach der Gleichung $C_{15}H_{19}N_3 + C_7H_6O_2 = C_{22}H_{23}N_3O + H_2O$ ein Product, das rothe Prismen bildet. Schmelzp. 131°. Es löst sich in verdünnter Salzsäure zu einer goldgelben Flüssigkeit, die beim Kochen farblos wird und nach Salicylaldehyd riecht, indem sich dabei eine Spaltung des Productes in seine Componenten vollzieht. Verfasser glaubte nun mit Hülfe dieser Reaction aus dem Rohproduct die Base leichter gewinnen zu können. Der Erfolg war indessen ein anderer. Wenn man 1 Thl. des Destillationsrückstandes in alkoholischer Lösung mit 1,1 Thl. Salicylaldehyd auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich aus der heifsen Flüssigkeit eine gelbe Substanz ab, die von der beschriebenen verschieden ist, während aus der Mutterlauge nach dem Abkühlen eine Mischung von gelben und rothen Krystallen ausfällt, die aber

durch Umkrystallisiren getrennt werden können. Die rothen Krystalle schmelzen bei 131 bis 134° und scheinen mit dem oben erwähnten Condensationsproducte der Base mit Salicylaldehyd identisch zu sein. Die gelben, in Alkohol schwer löslichen Krystalle sind in Benzol leicht löslich und krystallisiren daraus in hübschen, gelben Krystallen vom Schmelzp. 215 bis 220°. Dieselben lösen sich beim Erwärmen mit verdünnter Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach Salicylaldehyd riecht. Nach dem Abdestilliren des Aldehyds mit Wasserdampf wird mit Soda ein weißer Niederschlag gefällt, der in Benzol leicht, in Benzin unlöslich ist. Schmelzp. 234 bis 235°. Diese in verdünnten Säuren leicht, in Alkali unlösliche, farblose Substanz läßt sich auch durch Oxydation der rothen Krystalle in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd erhalten. Hiernach sowie nach dem analytischen Resultate ist die farblose Substanz als ein *Salicylsäurederivat* der Base anzusehen: $C_{15}H_{19}N_3 + C_7H_6O_3 = 2H_2O + C_{22}H_{21}N_3O$. Die Natur der gelben Substanz ist indessen weniger klar. Da sie einerseits bei der Zersetzung Salicylaldehyd, andererseits das weiße Salicylsäurederivat liefert, ist sie wahrscheinlich eine Doppelverbindung des Salicylaldehyd- mit dem Salicylsäurederivat. Aus dem Verhalten gegen Benzil konnte gefolgert werden, ob das Reductionsproduct der Azoverbindung ein *o-Semidin* oder ein *Peri-diamin* ist, da letzteres nach Täuber[1]) ein sauerstofffreies, ersteres dagegen ein sauerstoffhaltiges Condensationsproduct, eine Azoniumbase, geben würde. Zu diesem Zwecke wurden 1 g Base, 1 g Benzil, 25 ccm Alkohol und 1 g concentrirte Salzsäure vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser und Entfernung des überschüssigen Benzils wurde mit Ammoniak ein voluminöser Niederschlag erhalten, der aus Chloroform-Alkohol in gelben Prismen krystallisirte. Schmelzp. 173° unter Zersetzung. Nach der Analyse hat das Product die Zusammensetzung $C_{29}H_{27}N_3O$ und ist demnach ein o-Semidinderivat. Die verdünnte alkoholische Lösung desselben fluorescirt nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Gelb über. In concentrirter Salzsäure und Salpetersäure löst es sich mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen heller wird. Mit salpetriger Säure liefert es, wie erwartet, ein *Azoimid*, $C_{15}H_{19}N_3 + HNO_2 = C_{15}H_{16}N_4 + 2H_2O$. Man giebt behufs Darstellung dieser Verbindung zur verdünnten Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure die berechnete Menge von

[1]) Ber. 25, 3287; JB. f. 1892, S. 1191.

Natriumnitrit. Aus der klaren, röthlichen Flüssigkeit fällt alsdann auf Zusatz von Soda ein Niederschlag, der aus Benzin in Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 89° krystallisirt. Dieselben sind in Alkohol und Benzol leicht löslich. Läfst man indessen eine gröfsere Menge von Nitrit auf die Base einwirken, so erhält man eine aus Alkohol oder Benzol gut krystallisirende Substanz, die aber trotzdem schwer zu reinigen ist. Die verschiedenen Krystallisationen schmelzen bei 106 bis 123°. Verfasser vermuthet in diesem Product, dessen Untersuchung nicht weiter fortgesetzt wurde, ein Nitrosoderivat des Azoimids. Die Constitution der Semidinbase könnte durch die zwei Formeln:

I. $CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)(N(CH_3)_2)$ oder II. $C_6H_3(CH_3)(NH_2) . NH . C_6H_4 . N(CH_3)_2$

2-Amido-5.dimethylamido-4.methyl-diphenylamin — 2-Amido-5.methyl-4.dimethylamido-diphenylamin

ausgedrückt werden. Behufs Bestimmung, welche der beiden Formeln der Base zukommt, wurde dieselbe mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 150 bis 160° erhitzt, wobei Hydrochinon und 3-4-Toluylendiamin, das aufser durch seinen Schmelz- und Siedepunkt noch durch seine Verbindung mit Phenanthrenchinon charakterisirt wurde, entstanden. Aus diesem Resultate geht hervor, dafs die Constitution der Base der Formel II entspricht und die Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_3(CH_3)(NH_2) . NH . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 2 H_2O = C_6H_3(CH_3)(NH_2) . NH_2 + OH . C_6H_4 . OH + NH(CH_3)_2$$

verläuft. *Kb.*

R. Meldola und F. Southerden. Ueber Azo-p-kresolderivate [1]). — *p-Toluol-azo-p-kresol* wurde acetylirt und mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Hierbei konnte nur Acet-p-toluid isolirt werden. Durch Behandlung mit Brom wurde die acetylirte Azoverbindung nicht gespalten. *Benzolazo-p-kresol* wurde acetylirt. Auf die in Eisessig gelöste Acetverbindung wirkte zwei bis drei Tage überschüssiges Brom ein. Die sich langsam abscheidende

[1]) Chem. News 69, 272.

Substanz bildete nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig und Alkohol gelbbraune, seidenglänzende Nadeln und war ein *Dibromderivat* des Benzolazo-p-kresols. Schmelzp. 168°. Es wurde also die Azoverbindung bei der Behandlung mit Brom unter Abspaltung der Acetylgruppe einfach bromirt. *p-Chlorbenzolazo-p-kresol* entsteht durch Eingiefsen des diazotirten p-Chloranilins in die alkalische Lösung des p-Kresols und krystallisirt aus Alkohol und Benzol in flachen, orangen Nadeln. Schmelzp. 155°. Das daraus durch 24stündiges Kochen mit Acetanhydrid erhaltene *Acetylderivat* krystallisirt aus Alkohol in orangegefärbten Nadeln vom Schmelzp. 120°. Brom wirkt substituirend ein. Salpetersäure der verschiedensten Concentration und unter verschiedenen Bedingungen liefert weder Nitroanilin oder Acetanilid, noch Amido- oder Acetamido-p-kresol, sondern nitrirt anscheinend zu einem gelben, nicht krystallisirbaren Product, das demjenigen ähnlich ist, welches bei der Nitrirung des acetylirten Benzolazo-β-naphtols entsteht. *Kb.*

Otto N. Witt und Hans v. Helmolt. Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe [1]). III. Mittheilung. — Von den bei der Reduction des *Anilinazo-α-naphtoläthyläthers* entstehenden zwei Basen (I und II) wurde die Base I bereits früher [2]) beschrieben und ihre Constitution aufgeklärt. Base II konnte inzwischen in gröfserer Reinheit dargestellt werden und hat sich als *Aethyl-p-amido-α-naphtol* erwiesen. Dasselbe ist aber nicht ein Product der beobachteten Umlagerung, sondern entsteht durch eine bei der Reduction nebenher verlaufende Spaltung des Azofarbstoffes. Die Verfasser verwenden jetzt zur Reduction Zinnsalz in alkoholischer Lösung ohne Salzsäure und erhalten dadurch nur die Base I in guter Ausbeute. Die Umlagerungserscheinungen wurden weiterhin an dem homologen *p-Toluidinazo-α-naphtoläthyläther* näher studirt. Die Aether des Azofarbstoffes lassen sich am besten darstellen, indem man letzteren mit dem entsprechenden, völlig wasserfreien Alkohol, Chlorzink und Salzsäure behandelt. Der *p-Toluidinazo-α-naphtoläthyläther*, $CH_3 . C_6H_4 . N : N . C_{10}H_6OC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Prismen und schmilzt bei 125°. Dieser Aether geht bei der Reduction in *Aethoxyl-p-tolyl-o-naphtylendiamin* über, das aus Petroläther in weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 118 bis 119°. Die Constitution desselben,

[1]) Ber. 27, 2351—2357. — [2]) Ber. 25, 1013; JB. f. 1892, S. 1313.

$. NH_2$
$. NH .$
$. CH_3,$
$. OC_2H_5$

wurde durch sein Verhalten gegen o-Diketone aufgeklärt. Durch zweistündiges Kochen mit Benzil in eisessigsaurer Lösung und späteres Versetzen der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure gelangt man zum *p-Tolyl-äthoxylnaphtostilbazoniumchlorid*,

$Cl . N . C_6H_4 . CH_3$
$C . C_6H_5$
$C . C_6H_5$
$C_2H_5O .$
$N,$

das in seinen Eigenschaften der Phenylverbindung sehr ähnlich ist und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° in einen rothen Farbstoff der Safraninreihe übergeht, dessen Chlorhydrat mit 1 Mol. Wasser, $C_{31}H_{24}N_3Cl + H_2O$, krystallisirt. — Sowohl die früher beschriebene Base I, als auch die homologe Tolylbase reagiren mit Dioxyweinsäure unter Bildung der Carbonsäuren der Azoniumbasen. Die Ausbeuten entsprechen allerdings nicht den Erwartungen. *Phenyl-äthoxylnaphto-tartrazoniumchlorid* entsteht aus der Base I und bildet, mit Kochsalz gefällt, gelbe Krystallflocken, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt. Die Constitution des Körpers wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$C_6H_5 . NCl\ C . COOH$
$C . COOH$
$C_2H_5O .$
$N.$

Das Platinsalz krystallisirt in goldglänzenden Blättchen mit 2 Mol. Wasser. Das aus der Tolylbase erhältliche *p-Tolyl-äthoxyl-naphto-tartrazoniumchlorid* wird zunächst aus der Reactionsmasse als Anhydrid in Form gelber Blättchen gefällt; wenn man dieselben jedoch in wenig heifsem Wasser löst, so krystallisiren beim Erkalten rothe Nadeln aus, die sehr hygroskopisch sind und jedenfalls 1 Mol. Wasser mehr enthalten, als die gelben Blättchen.

$CH_3.C_6H_4.N.Cl$ C.CO>O, C.CO, N, $C_2H_5O.$ — gelbe Verbindung,

$CH_3.C_6H_4.N.Cl$ C.COOH, C.COOH, N, $C_2H_5O.$ — rothe Verbindung. *Kb.*

O. N. Witt und Arthur Buntrock. Ueber die Reductionsproducte alkylirter Azofarbstoffe der Naphtalinreihe [1]). IV. Mittheilung. — Diese Untersuchung reiht sich an frühere [2]) über den gleichen Gegenstand an und betrifft die Reduction des zweifach äthylirten Amidophenol-azo-α-naphtols, des *Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläthers*. Als Ausgangsmaterial diente das aus p-Amidophenol erhältliche *Amidophenolazo-α-naphtol*, das in Form kleiner, glänzender Blättchen erhalten wurde, die leicht in Alkali und Ammoniak mit dunkelrother Farbe und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich sind. Durch Alkyliren mit Aethylbromid gelangt man direct zu dem zweifach äthylirten Derivat, dem *Phenetidin-azo-α-naphtoläthyläther*, der aus Alkohol in gelbrothen Nadeln oder Prismen mit blauem Flächenschimmer krystallisirt und in Alkalien unlöslich ist. Schwefelsäure nimmt den Aether mit blauvioletter Farbe auf. Schmelzp. 122 bis 123°. Der eine Monoäthyläther, *Amidophenolazo-α-naphtoläthyläther*, $HO.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6OC_2H_5$, wurde durch Diazotiren des p-Amido-α-naphtoläthyläthers und Kuppelung der entstandenen Diazoverbindung mit Phenol oder auch durch Erhitzen des Amidophenolazo-α-naphtols mit Chlorzink und alkoholischer Salzsäure erhalten. Schmelzp. 171°. Derselbe löst sich in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe und geht durch Behandlung mit Kalilauge und Aethylbromid in den oben erwähnten Diäthyläther über. Der andere Monoäther, *Phenetidinazo-α-naphtol*, $C_2H_5O.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6OH$, wurde durch Combination der aus p-Phenetidin erhältlichen Diazoverbindung mit α-Naphtol dargestellt. Derselbe schmilzt bei 168° und löst sich in verdünnter Kalilauge mit orangerother Farbe. Schwefelsäure nimmt denselben mit blauvioletter Farbe auf. Durch Behandlung mit Kalilauge und Aethylbromid geht er ebenfalls in den oben erwähnten Diäthyläther über. Durch Reduction des Phenetidinazo-α-naphtoläthyläthers mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man p-Amidophenetol und p-Amidonaphtoläthyläther. Reducirt man indessen nur mit einer

[1]) Ber. 27, 2358—2363. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat und Ber. 25, 1013, 2003; JB. f. 1892, S. 1313.

alkoholischen Lösung von Zinnchlorür ohne Salzsäure, so gelangt man durch nachträgliche Umlagerung des intermediär entstehenden Hydrazokörpers zum *Diäthoxylphenyl-o-naphtylendiamin*,

OC_2H_5

$.NH.$ $.OC_2H_5.$

NH_2

Die Base krystallisirt aus Ligroin in langen, weifsen, verfilzten Nadeln, die bei 103° schmelzen und sich an der Luft allmählich roth färben. Mit Benzil kann die Base condensirt werden zu dem *Diäthoxylphenylnaphtostilbazoniumchlorid*,

N

$—C_6H_5$

$—C_6H_5$

C_2H_5O $N.Cl$

$.OC_2H_5,$

das sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz löst. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit violetter Farbe auf. Das Nitrat ist schwer löslich. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht es unter Ersatz einer Aethoxylgruppe in das *Safranin*,

N

$.C_6H_5$

$NH_2.$ $.C_6H_5$

$N.Cl$

$.O.C_2H_5,$

über, das auf Zusatz von Salzsäure in rothen Nädelchen ausfällt, die sich in Wasser und Alkohol mit gelbrother Farbe und grüngelber Fluorescenz lösen. Seide wird rosenroth mit starker

orangegelber Fluorescenz gefärbt. Der Ersatz beider Aethoxylgruppen konnte bis jetzt noch nicht erreicht werden. *Kb.*

Rudolf Lesser. Zur Kenntnifs der Monosulfosäuren des Phenyl-β-naphtylamins und der aus ihnen entstehenden Azofarbstoffe[1]. — Das *Phenyl-β-naphtylamin* liefert nach dem Patent 53649 von Bayer u. Co. beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat zwei Monosulfosäuren, A und B. Die A-Säure, welche nach dem Patent 70349 von Bayer u. Co. identisch ist mit der *β-Phenylnaphtylamin-α_3-sulfosäure*,

$.SO_3H$

$.NH.C_6H_5$,

geht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure in einen rothen Farbstoff über, dessen Constitution in folgender Formel ausgedrückt ist:

SO_3H

$.NH.C_6H_5$

$.N:N.C_6H_4.SO_3H.$

Die freie Säure fällt beim vorsichtigen Neutralisiren des in Wasser gelösten Natriumsalzes in schwarzen Krystallen aus. Kocht man indessen den Farbstoff mit Salzsäure, so verändert sich derselbe und man erhält hellbraun gefärbte, glänzende Nadeln einer *Phenonaphtazinsulfosäure*,

$.SO_3H$

N

N ,

die beim Schmelzen mit Kali in *Eurhodol* übergeht. Die Umwandlung des Farbstoffes beim Kochen mit Salzsäure in eine Phenonaphtazinsulfosäure beweist, dafs die Diazobenzolsulfosäure zur Imidgruppe in die Orthostellung getreten ist. Durch Reduction des Farbstoffes mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die *Phenylnaphtylendiaminsulfosäure*, deren Natriumsalz in wässeriger Lösung die charakteristische Reaction der Sulfosäuren des o-Naphtylendiamins zeigt, nämlich nach Zusatz von einem Tropfen

---

[1]) Ber. 27, 2363—2370.

Eisenchlorid eine grüne Färbung zu geben. Die B-Säure ist identisch mit der *β-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure*,

$$.NH.C_6H_5.$$

$$SO_3H$$

Dieselbe vereinigt sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einem Farbstoff, der bei der Reduction die Sulfosäure eines substituirten Paradiamins liefert. Diese Verbindung vereinigt sich nicht mit o-Diketonen und giebt mit Eisenchlorid nicht die für o-Diamine charakteristische grüne Färbung, läfst sich dagegen mit α-Naphtol unter Mitwirkung von Ferricyankalium zu einem Indophenol condensiren. Diese Resultate lassen erkennen, dafs bei der B-Säure die Diazobenzolsulfosäure ausnahmsweise nicht in den Naphtalinrest eingetreten ist, sondern, veranlafst durch die Stellung der vorhandenen Sulfogruppe in den Benzolkern. In Folge dessen besteht auch zwischen diesem Farbstoff und der Phenylamidoazobenzolsulfosäure, deren Ammoniumsalz unter dem Namen Tropäolin 00 bekannt ist, eine grofse Aehnlichkeit. *Kb.*

R. Meldola u. Edgar Hanes. Azoverbindungen der Orthoreihe [1]). III. Theil. — Als weiteren Beitrag zur Constitution der o-Azoverbindungen bezw. ihrer Alkyl- und Acylderivate berichtet Verfasser über verschiedene solcher Verbindungen und deren Zersetzungsproducte, die er bei der Reduction, bei der Einwirkung von Salpetersäure und schliefslich bei der Bromirung erhielt. Das bei 178° schmelzende *β-Naphtalinazo-β-naphtol* giebt bei 12stündigem Kochen mit Natriumacetat und Acetanhydrid ein in leichten, röthlich braunen, rhombischen Täfelchen krystallisirendes *Acetat.* Schmelzp. 117°. Das bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung erhaltene Filtrat färbt sich blauviolett, in Folge der Oxydation der entstandenen Base. Nach Entfernung des Alkohols wurde der krystallinische Rückstand mit verdünnter Natronlauge extrahirt, aus dieser Lösung fällt durch Säure das *Acetamido-β-naphtol.* Der in Alkali unlösliche Theil wurde mit heifsem Wasser ausgekocht, aus dem Filtrat scheiden sich Nadeln von *β-Acetnaphtalid* aus, Schmelzp. 132°. Der in heifsem Wasser unlösliche Theil besteht aus einer harzigen, bronzeglänzenden Masse und enthält einen in alkoholischer Salzsäure mit violetter Farbe löslichen Farbstoff; aus dieser Lösung fällt mit Ammoniak zunächst die

[1]) Chem. Soc. J. 65, 834—842.

Farbbase als röthlich-braunes Pulver und aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser noch β-Naphtylamin. Die Menge der Farbbase war nur sehr gering und wurde deshalb nicht weiter untersucht. *α-Naphtalinazo-β-naphtol* entsteht durch Eingiefsen einer diazotirten α-Naphtylaminlösung in alkalische β-Naphtollösung. Nach wiederholter Krystallisation aus Eisessig bildet der Farbstoff granatrothe Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Schmelzp. 229 bis 230°. In Eisessig, Benzol und Toluol leicht, in Alkohol wenig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauer Farbe. Die Acetylirung erfolgt schwer und ist nach 12stündigem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat noch unvollständig. Das *Acetderivat* krystallisirt aus Benzol in langen, flachen, tiefbraunen Blättchen. Schmelzp. 119°. Die Reduction wurde nicht vorgenommen. *m-Nitrobenzolazo-p-kresol* entsteht auf die übliche Weise und krystallisirt aus Eisessig und Benzol in langen, flachen, braunen Nadeln. Schmelzp. 160 bis 161°. Das *Acetylderivat* krystallisirt aus Alkohol und Benzol in orangen, prismatischen Gebilden. Schmelzp. 143 bis 144°. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol und Benzol in orangen Nadeln. Schmelzp. 121 bis 122°. Durch Einwirkung von Brom wird keine Spaltung der Azoverbindung veranlafst, sondern es bildet sich ein aus Eisessig in langen, braunen Nadeln krystallisirendes *Monobromderivat*. Schmelzp. 198 bis 199°. Salpetersäure liefert unter verschiedenen Bedingungen weder aus der Azoverbindung, noch deren Acetyl- oder Aethylderivat krystallisirbare Producte. Das gleiche Resultat hatte die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. In beiden Fällen fand keine Spaltung statt. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure konnte zwar aus dem Aethyläther eine Base vom Schmelzp. 104° erhalten werden; aber deren Menge war so gering, dafs die weitere Untersuchung unterblieb. Dieselbe ist wahrscheinlich ein Diphenyl- oder Diphenylaminderivat. *Benzol-β-azo-α-naphtol* oder *β-Naphtochinonhydrazon* wurde nach der Methode von Zincke und Bindewald[1]) aus Phenylhydrazinchlorhydrat und β-Naphtochinon hergestellt. Das daraus durch Kochen mit Acetanhydrid erhältliche *Acetylderivat* krystallisirt aus Methylalkohol und Benzol in schwach orangen, seidenartigen Nadeln. Schmelzp. 120 bis 121°. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man Acetanilid und nebenbei eine Spur einer Hydrazoverbindung, sowie einer leicht oxydirbaren Base, wahrscheinlich β-Amido-α naphtol. Letzteres konnte nicht charakterisirt werden,

[1]) Ber. 17, 3026; JB. f. 1884, S. 871.

da es durch Oxydation in Oximidonaphtol verwandelt war. Durch Auflösen des Acetylderivates in concentrirter Salpetersäure, 1,42 spec. Gewicht, und längeres Stehenlassen an der Luft bildet sich unter Abspaltung der Acetylgruppe ein Dinitroderivat, das aus Eisessig in schmalen, glänzenden, rothen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 250 bis 251°. Bei der Einwirkung von Brom wird ebenfalls die Acetylgruppe abgespalten, und es entsteht ein aus Essigsäure und Benzol in rothen Nadeln krystallisirendes *Dibromderivat*, $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$. Schmelzp. 206 bis 207°. Der nach der üblichen Methode dargestellte *Aethyläther* liefert mit Salpetersäure ein *Mononitroderivat*,

$$C_{10}H_5\begin{cases} OC_2H_5 & 1. \\ N_2 . C_6H_5 & 2. \\ NO_2 & 4., \end{cases}$$

Schmelzp. 151 bis 152°. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme entstand indessen der *Trinitro-α-naphtoläthyläther*, der aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt und bei 149 bis 150° schmilzt. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht dieser Aether in *Trinitro-α-naphtylamin* über, das bei 260° schwarz wird und bei 280° verkohlt. Beim Kochen mit kaustischem Alkali bildet sich daraus unter Verlust von Ammoniak *Trinitronaphtol*, das in flachen, schmalen, ockerfarbenen Nadeln krystallisirt und bei 196° unter Zersetzung schmilzt. Nach diesen Versuchen ist die Stellung der Aethylgruppe zweifellos festgestellt und, wie nun auch die Structur der Azoverbindung sein mag, der Athyläther jedenfalls ein wahres Azoderivat, der Formel:

$$\text{(Naphthalinring)} \begin{matrix} . OC_2H_5 \\ . N_2 . C_6H_5. \end{matrix}$$

Kb.

R. Meldola u. Edgar Hanes. Ueber m-Azoverbindungen [1]). — In dem früher beschriebenen m-Phenolazo-α-naphtylamin konnte durch die Griefs'sche Reaction die NH_2-Gruppe nicht durch Wasserstoff ersetzt werden. Es wurde deshalb *m-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin* der gleichen Reaction unterworfen. Aber auch hier wurden nur geringe Mengen des m-Nitrobenzolazo-naphtalins erhalten. Dieses schlechte Resultat ist theils auf die Schwerlöslichkeit der Nitroazobase, ihres Chlorids und Sulfates in absolutem Alkohol und theils auf die Bildung harziger Producte zurückzuführen. Behufs Entamidirung wurde die Azo-

[1]) Chem. News 69, 308—310.

verbindung in viel Eisessig gelöst und dann in viel Alkohol eingegossen. Zu dieser Flüssigkeit wurde dann die berechnete, in wenig Wasser gelöste Menge von Natriumnitrit und darauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt. Die Mischung blieb einige Stunden in der Kälte stehen, wobei die Reaction langsam vor sich ging unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung harziger Massen. Die Zersetzung wurde durch Kochen vervollständigt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Wasser gemischt, wodurch nach einigen Stunden feine, rothe Nadeln ausfielen, die zunächst aus verdünntem Alkohol und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt wurden. Das *m-Nitrobenzolazo-α-naphtalin*,

$$\overset{NO_2}{\dot{C_6H_4}} . N{=}N . C_{10}H_7,$$

bildet stumpfe, tiefrothe Prismen, Schmelzp. 127 bis 128°. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol mit oranger Farbe. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit violetter Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in eine rothe übergeht. Die Versuche, im *m-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin* die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, führten stets zur Bildung von m-Nitrobenzolazo-β-naphtol. In der Hoffnung, mit einer einfacheren Nitroamidoazoverbindung, z. B. *Nitroamidoazobenzol*, bessere Resultate zu erhalten, wurde die frühere Untersuchung des Verfassers wieder aufgenommen. Die beste Methode zur Darstellung des Nitroamidoazobenzols ist folgende: Man combinirt zunächst Diazo-m-nitroanilin mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat. Das erhaltene Product stellt man dann längere Zeit mit verdünnter Salzsäure zusammen. Die Concentration der Säure vergröfsert man von Tag zu Tag und digerirt schliefslich auf dem Wasserbade bei 80 bis 90°, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt. Auf diese Weise vollzieht sich die Umwandlung der Diazoamidoverbindung sehr gut, während der gewöhnliche Modus, Erwärmen mit Anilin und Anilinchlorhydrat, zu einer Mischung von m-Nitroanilin und Amidoazobenzol führt. Die Ausbeute nach obiger Methode beträgt im Durchschnitt 30 Proc. des m-Nitroanilins. Zur Reinigung der Azoverbindung löst man in Alkohol und Salzsäure, filtrirt, versetzt mit Ammoniak und verdünnt mit Wasser. Das so erhaltene, orange gefärbte, krystallinische Pulver wird schliefslich aus verdünntem Alkohol oder Toluol umkrystallisirt.

Den im Jahre 1884 angeführten Eigenschaften ist nur hinzuzufügen, dafs bei völliger Reinheit die Substanz bei 212 bis 213° unzersetzt schmilzt. In verdünnter Salzsäure ist die Base unlöslich, da durch die Nitrogruppe der basische Charakter der Verbindung sehr zurücktritt. Das *Acetylderivat*, $NO_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$, welches beim Kochen der Base mit Eisessig und Acetanhydrid entsteht, krystallisirt aus Alkohol in orangegefärbten Blättchen. Schmelzp. 166 bis 167°. Durch Diazotirung der Base in verdünnter Schwefelsäure (1:1) und Mischung mit Kaliumjodid erhält man *m-Nitro-p-jodazobenzol*, das aus Alkohol in ockerfarbigen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 123 bis 124°. Ein *Azoimid* entsteht auf die gewöhnliche Weise durch Diazotirung der Base in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit, Zufügung von Brom und Zersetzung des Diazobromids mit Ammoniak. Das Perbromid scheidet sich als rothes Oel aus, das beim Stehen krystallinisch wird. Das Azoimid krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln, Schmelzp. 80°. Durch Kochen des diazotirten m-Nitroamidoazobenzols mit Wasser entsteht das *m-Nitrobenzolazophenol*, das aus Toluol in tieforangerothen Nadeln krystallisirt und bei 159° schmilzt, nach Nölting bei 146°. Die Amidogruppe läfst sich in dem Nitroamidoazobenzol, wenn auch wegen reichlicher Harzbildung mit keinem guten Resultat, abspalten und durch Wasserstoff ersetzen, wenn man die Base in alkoholischer Lösung diazotirt und die Diazoverbindung durch Kochen zerstört. Nach dem Verdampfen des Alkohols fällt das Product auf Zusatz von Wasser aus. Das so erhaltene *m-Nitroazobenzol*,

$$NO_2 \cdot \langle\ \rangle . N:N . \langle\ \rangle,$$

krystallisirt aus Alkohol in dunkelorangerothen Nadeln. Schmelzp. 82 bis 83°. Die Nitrogruppe konnte nicht ohne gleichzeitige Trennung der Azogruppe reducirt werden. *Kb.*

Wilh. Vaubel. Ueber die Constitution des Bismarckbrauns[1]. — Der Farbstoff nimmt bei der Bromirung 4 At. Brom auf und zwar die beiden ersten Atome rasch, die beiden anderen langsamer. Das Bromid scheidet sich in braunen Flocken aus, die allmählich verharzen. In dem Ergebnifs des Bromirungsversuches erblickt der Verfasser einen hinreichenden Beweis dafür, dafs im

[1]) Chemikerzeit. 18, 1501.

Bismarckbraun, für das bekanntlich zwei Formeln in Frage kommen, das m-Phenylendiamindisazo-m-phenylendiamin,

$$C_6H_4 \begin{array}{l} <(3)N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2 \\ <(1)N{=}N.C_6H_3(NH_2)_2, \end{array}$$

den Hauptbestandtheil bildet. *Kb.*

R. Meyer und J. Schäfer. Ueber einige alkylirte Azokörper. Ein Beitrag zur Theorie des Färbens[1]). — Die Fähigkeit der thierischen Faser, die organischen Farbstoffe aufzunehmen, ist wohl zweifellos auf eine chemische Wechselwirkung zwischen beiden zurückzuführen. Die Vorgänge, welche sich jedoch bei der Färbung der Pflanzenfaser abspielen, lassen sich weniger leicht erklären, da die Cellulose nur geringe Neigung zu chemischen Reactionen hat. Es scheint also die substantive Färbung der Baumwolle lediglich auf einer Wirkung molekularer Kräfte zu beruhen. Da aber die meisten der Baumwollfarbstoffe ebenfalls die salzbildenden freien Hydroxyl- oder Amidogruppen enthalten, welche den Farbstoffen die Fähigkeit ertheilen, die Wolle direct anzufärben, so haben die Verfasser geprüft, ob Disazokörper, welche keine freien Hydroxyle oder Amidogruppen enthalten, nicht auch die Pflanzenfaser direct zu färben vermögen. Zu dieser Untersuchung eigneten sich besonders die beiden Farbstoffe, welche aus Diamidostilbendisulfosäure und Diamidonaphtalindisulfosäure hergestellt werden. Die Diazoverbindung der Diamidostilbendisulfosäure läfst sich mit 2 Mol. Phenol zu dem Farbstoff „Brillantgelb",

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3(SO_3Na).N:N.C_6H_4OH \\ \| \\ CH.C_6H_3(SO_3Na).N:N.C_6H_4OH, \end{array}$$

combiniren, der durch Aethyliren das Chrysophenin liefert. Beide Farbstoffe färben Baumwolle direct gelb. Die Färbungen des letzteren sind gegen Alkalien beständiger als die des ersteren. Die aus 2-6-Naphtalindisulfosäure erhältliche Diamidonaphtalindisulfosäure, $C_{10}H_4(SO_3H)_2(NH_2)_2$, giebt durch Combination ihrer Diazoverbindung mit Phenol und nachfolgende Aethylirung der entstandenen Oxyazoverbindung den als Diamingoldgelb bekannten Farbstoff. Das im Handel erscheinende *Chrysophenin* bildet ein rothgelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, das in Natronlauge fast unlöslich ist. Salzsäure fällt aus der Lösung die freie Farbsäure als violetbraunen Niederschlag. Weder die freie Säure noch das Natriumsalz konnten krystallisirt erhalten werden. Verschiedene Metallsalzlösungen fällen aus der heifsen

[1]) Ber. 27, 3355—3361.

Lösung des Natriumsalzes Niederschläge, so Baryumchlorid: sofort einen rothgelben, amorphen; Magnesiumsulfat: nach einigem Stehen rothbraune, mikroskopische Nadeln; Zinksulfat: lange, zum Theil sternförmig gruppirte Nadeln; Cadmiumsulfat: desgl.; Kupfersulfat: olivbraune, mikroskopische Prismen. Durch die Analyse dieses Kupfersalzes wurde nun constatirt, dafs das Chrysophenin nicht ein Diäthyl-, sondern vielmehr ein *Monoäthyläther* des Brillantgelbs,

$$\begin{matrix} CH \,.\, C_6H_3(SO_3Na)N:N \,.\, C_6H_4OH \\ \| \\ CH \,.\, C_6H_3(SO_3Na)N:N \,.\, C_6H_4OC_2H_5, \end{matrix}$$

ist. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wurden Diamidostilbendisulfosäure, p-Amidophenol und p-Amidophenetol erhalten, ein Resultat, das mit dem Ergebnifs der Analyse übereinstimmt. *Diamingoldgelb* ist dem Chrysophenin sehr ähnlich. Die Farbsäure wird in Form eines olivbraunen Niederschlages abgeschieden. Die mit Metallsalzen erhaltenen Fällungen sind schwerer löslich als die des Chrysophenins. Das Natriumsalz konnte aber durch Extraction des dextrinhaltigen Handelsproductes mit Alkohol in feinen, gelbrothen Nadeln dargestellt werden. Dessen Analyse ergab, dafs auch hier wie bei dem Chrysophenin ein einseitig äthylirter Disazokörper, $HO \,.\, C_6H_4 \,.\, N:N \,.\, C_{10}H_4(SO_3Na)_2 \,.\, N:N \,.\, C_6H_4 \,.\, OC_2H_5$, vorlag. Da hiermit die beiden technisch bereiteten Farbstoffe erkannt waren, wurde das gereinigte Brillantgelb benzylirt durch Erwärmen mit überschüssigem Benzylchlorid. Das entstandene Product war auch hier ein Monobenzyläther. Daraufhin wurde ein nicht sulfurirter Dioxydisazokörper bezüglich seines Verhaltens beim Alkyliren untersucht und hierfür das *Diphenyldisazophenol* gewählt. Bei seiner in der üblichen Weise aus Benzidin vorgenommenen Darstellung scheidet sich das Natriumsalz in bronzefarbenen Blättchen aus der alkalischen Lösung aus. Durch Essigsäure wird daraus die freie Farbsäure als dunkelolivfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag abgeschieden, welcher aus Alkohol in grünen, metallisch glänzenden Täfelchen krystallisirt. Beim Benzyliren liefert auch dieser Körper einen Monobenzyläther, $C_7H_7O \,.\, C_6H_4 \,.\, N:N \,.\, C_6H_4 \,.\, C_6H_4 \,.\, N:N \,.\, C_6H_4OH$. Die in allen erwähnten Verbindungen noch vorhandene freie Hydroxylgruppe verleiht denselben jedoch keine sauren Eigenschaften. Alle die mitgetheilten Beobachtungen erinnern an das Verhalten des Fluoresceïns und der Hydrazomesoxalsäure (Benzolazomalonsäure). Das Erstere giebt nach Baeyer[1]) ebenfalls nur einen

[1]) Ann. Chem. 183, 15; JB. f. 1876, S. 438.

Monoäther, der in Natronlauge unlöslich ist, und aus der zweibasischen Hydrazomesoxalsäure wird nach R. Meyer[1]) auch nur ein Monoäthylester erhalten. Die Unlöslichkeit in Alkalien trifft auch bei den nicht sulfurirten Azoderivaten des β-Naphtols zu, welchen bekanntlich in Folge dessen eine chinoide Structur zugeschrieben wird. Ob nun das Verhalten der untersuchten Farbstoffe ebenso durch eine chinoide Structur veranlaſst wird, ist schwer zu entscheiden. Für die normale Azostructur der alkylirten Seite im Chrysophenin und Diamingoldgelb spricht jedenfalls die Thatsache, daſs bei der Reduction Amidophenetol entsteht. *Kb.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von farbigen Aetzmustern auf Azofarbengrund. D. R.-P. Nr. 76 234[2]). — Auf vegetabilischem Gewebe, welches mit diazotirbaren und zugleich reducirbaren Farbstoffen (wie Diaminschwarz, Diazurin u. s. w.) gefärbt ist, wird eine Druckfarbe aufgedruckt, welche aus diazotirbaren, aber nicht reducirbaren Körpern (wie den Sulfosäuren der Schwefelungsstufen des Dehydrothioparatoluidins), Zinkstaub, Bisulfit und einem Verdickungsmittel besteht. Man dämpft dann, passirt durch verdünnte Salzsäure und entwickelt durch auf einander folgende Behandlung im Nitritbade und einem Bade, welches ein geeignetes Phenol oder Amin enthält. *Sd.*

E. Erdmann und O. Borgmann in Halle a. S. Verfahren zum Färben von Wolle und Seide mit Orthooxyazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 78 409[3]). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daſs solche Farbstoffe, in welchen sich eine Azogruppe in Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe befindet, sich nach Art der Alizarinfarben mit Salzen der schweren Metalle fixiren lassen. *Sd.*

G. Grün in Prag. Verfahren zur Darstellung von Lackfarben. D. R.-P. Nr. 72 387[4]). — Die Metallsalze der Nitrosooxyverbindungen oder Azofarbstoffe werden auf den als Füllmittel verwendeten Substanzen erst erzeugt, wodurch man wesentlich echtere Farblacke erhält. *Sd.*

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von substantiven Azofarbstoffen mittelst Dioxydiphenylmethans. D. R.-P. Nr. 74 629[5]). — Das *Dioxydiphenylmethan* (aus Formaldehyd und Phenol mit Salzsäure erhalten) hat sich als werthvolle Componente zur Herstellung gemischter Azofarbstoffe erwiesen. *Sd.*

---

[1]) Ber. 24, 1241; JB. f. 1891, S. 1969. — [2]) Patentbl. 15, 829. — [3]) Daselbst, S. 1029. — [4]) Daselbst, S. 25. — [5]) Daselbst, S. 419.

W. Lange in Amsterdam. Verfahren zur Darstellung von Azokörpern der Naphtalinreihe. D. R. P. Nr. 78225 [1]. — Diazonaphtalinsalze geben bei der Behandlung mit schwefliger Säure in saurer oder alkalischer Flüssigkeit unter Stickstoffentwickelung *Azoderivate des Naphtalins.* Die Reaction ist auf alle Diazoderivate der Naphtalinreihe anwendbar. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Azofarbstoffes aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfosäure (S.). D. R.-P. Nr. 75356 [2]. — Durch Combination der Diazoverbindung der Amidonaphtoxylessigsäure mit der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-β_1-disulfosäure gelangt man zu einem werthvollen blauen *Wollfarbstoff.* — Nach dem Patente Nr. 75357 [3] derselben Farbenfabriken läfst sich diazotirte Amidonaphtoxylessigsäure auch mit der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure zu einem werthvollen röthlichblauen Farbstoff vereinigen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus der α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäure S bezw. -disulfosäure S. D. R.-P. Nr. 73551 [4]. — Die bereits bekannten [5] *Farbstoffe* besitzen die werthvolle Eigenschaft, mit Metallsalzen werthvolle Lacke zu bilden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 75738 [6]. Es wurde neuerlich die Combination der α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure mit einer Reihe diazotirter Basen beansprucht. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung Metallbeizen färbender Azofarbstoffe mittelst α_1-Amido-β_1-naphtol. D. R.-P. Nr. 77256 [7]. — Diazoverbindungen werden mit α_1-Amido-β_1-naphtol vereinigt, wodurch *Farbstoffe* entstehen, welche Metallbeizen anfärben. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung von orange bis braunen Färbungen mit Hülfe eines aus Dinitrosostilbendisulfosäure durch Reduction entstehenden Farbstoffes. D. R.-P. Nr. 75369 [8]. — Der durch Reduction von Dinitrosostilbendisulfosäure entstehende *orangerothe Farbstoff* enthält eine Amidogruppe, ist also diazotirbar. Die Diazoverbindung

---

[1] Patentbl. 15, 1008. — [2] Daselbst, S. 564. — [3] Daselbst. — [4] Daselbst, S. 266. — [5] Patentbl. 12, 496; D. R.-P. Nr. 57021. — [6] Patentbl. 15, 610; siehe auch S. 965, D. R.-P. Nr. 77551. — [7] Patentbl. 15, 888. — [8] Daselbst, S. 607.

haftet so fest an der Faser, dafs man in einem zweiten, ein Amin oder Phenol gelöst enthaltenden Bad entwickeln kann. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung benzylirter Azofarbstoffe. D. R.-P. Nr. 74 699 [1]). — Die *Amidoazofarbstoffe* der allgemeinen Formel $NH_2-R-N=N-R'$ lassen sich durch Behandeln mit Benzylchlorid in alkalischer Lösung in *Benzylsubstitutionsproducte* überführen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe aus Amidokresoläthern durch aromatische Diazocarbonsäuren. D. R.-P. Nr. 78 493 [2]). — Werthvolle *Monoazofarbstoffe* werden erhalten, wenn man die Diazoverbindungen von aromatischen Amidocarbonsäuren mit Amidokresoläthern (besonders den Aethern des o-Amido-p-kresols und des m-Amido-p-kresols) combinirt. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit m-Phenylendiamindisulfosäure. D. R.-P. Nr. 73 369 [3]). Eine neue *m-Phenylendiamindisulfosäure* entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (2 Mol. Anhydrid) auf m-Phenylendiamin (1 Mol.). Diese neue Säure liefert bei der Kuppelung mit Diazoverbindungen sehr werthvolle *Azofarbstoffe*. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 76 118 [4]) vermag die m-Phenylendiamindisulfosäure sich auch in dem Verhältnifs von 1 Mol. mit 2 Mol. Diazoverbindung zu combiniren. Besonders werthvoll sind hier jene Combinationen zu bezeichnen, welche unter Mithülfe von 1 Mol. diazotirtem Primulin entstehen. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von braunen, substantiven Farbstoffen der p-Phenylendiaminreihe aus p-Amidobenzolazosalicylsäure. D. R.-P. Nr. 76 816 [5]). — p-Amidobenzolazosalicylsäure wird mit Chrysoïdinen bezw. deren Sulfosäuren oder mit Vesuvin gekuppelt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung des in der Patentschrift Nr. 70 885 beschriebenen Farbstoffs aus p-Phenylendiamin und α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 73 321 [6]). — Der aus p-Phenylendiamin und Chromotropsäure erhaltene blauviolette *Amidoazofarbstoff* kann auch durch Combinirung von diazotirtem Acet-p-phenylendiamin mit der α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure und Erhitzen des entstandenen Farbstoffs mit Alkali oder Mineralsäure auf 100° gewonnen werden. *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 15, 419. — [2]) Daselbst, S. 1034. — [3]) Daselbst, S. 218. — [4]) Daselbst, S. 659. — [5]) Daselbst, S. 787. — [6]) Daselbst, S. 218.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus aromatisch substituirten α_1-α_4-Naphtylaminsulfosäuren. D. R.-P. Nr. 75 571 [1]). — Die aus Diazoverbindungen und Phenyl- und Tolylnaphtylaminsulfosäuren gewonnenen *Farbstoffe* werden beim Erwärmen mit Säuren nicht leicht zerstört; sie sind also werthvoller, als die aus den alkylirten Naphtylaminderivaten erhältlichen Farbstoffe. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rein blauer Monoazofarbstoffe aus unsymmetrischen Dialkyl-p-phenylendiaminen und α_1-α_4-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäuren (S). D. R.-P. Nr. 77 169 [2]). — Die Diazoverbindungen der asymmetrisch dialkylirten Diamine werden mit den α_1-α_4-Dioxynaphtalinsulfosäuren S vereinigt, wodurch rein blaue *Monoazofarbstoffe* entstehen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother, violetter bis blauer Azofarbstoffe aus α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure. D. R.-P. Nr. 77 703 [3]). — Bei dem Verfahren der Darstellung von *Monoazofarbstoffen* aus Amidonaphtoldisulfosäure H [4]) läfst sich an Stelle dieser Säure auch die isomere α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-β_1-disulfosäure verwenden. Letztgenannte Säure entsteht beim Behandeln der α_1-Naphtylamin-α_2-α_4-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure und Verschmelzen der gebildeten Naphtsultamdisulfosäure mit Alkalien. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H. D. R.-P. Nr. 75 015 [5]). — Die Amidonaphtoldisulfosäure H vereinigt sich auch in saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu sehr lichtechten *Azofarbstoffen.* *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus Thioamidbasen und monoalkylirten α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäuren. D. R.-P. Nr. 73 251 [6]). — Die Einwirkungsproducte von Schwefel auf p-Toluidin, m-Xylidin oder ψ-Cumidin werden diazotirt und mit den monoalkylirten α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfosäuren gepaart, wodurch rothe bis blaurothe *Baumwollazofarbstoffe* entstehen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen aus geschwefelten Basen und α_1-Naphtol-β_2-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 73 349 [7]).

[1]) Patentbl. 15, 590. — [2]) Daselbst, S. 888. — [3]) Daselbst, S. 986. — [4]) Daselbst 13, 492. — [5]) Daselbst 15, 489. — [6]) Daselbst, S. 202. — [7]) Daselbst, S. 218.

— Diazotirte Thioamidbasen (Dehydrothio-p-toluidin, -m-xylidin, -ψ-cumidin) geben mit den α-Naphtolsulfosäuren nur dann technisch wichtige *Farbstoffe*, wenn in den Naphtolsulfosäuren eine Hydroxyl- und eine Sulfogruppe in Metastellung enthalten sind. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Triamidoazobenzol. D. R.-P. Nr. 72395[1]). — Diazotirt man das Triamidoazobenzol mit der 1 Mol. entsprechenden Menge salpetriger Säure und combinirt den Diazokörper mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen und deren Sulfosäuren, so erhält man röthlichgraue *Farbstoffe*, welche Baumwolle und Wolle direct färben. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen, welche den α_1-α_4-Azimidonaphtalinrest enthalten. D. R.-P. Nr. 77425[2]). — Werden die mit α_1-α_4-Naphtylendiamindisulfosäure erhaltenen Azofarbstoffe der Einwirkung von salpetriger Säure unterworfen, so entstehen neue beständige Farbstoffe, welche die Azimidogruppe enthalten. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure. D. R.-P. Nr. 75469[3]). — Die β_1-Amido-α_3-naphtol-β_4-sulfosäure läfst sich mit diazotirtem Diamidocarbazol, Diamidodiphenylenketoxim, Tolidin u. s. w. und Acet-p-phenylendiamin zu werthvollen substantiven *Azofarbstoffen* vereinigen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von braunen bis braunschwarzen Azofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 75293[4]). — Die Diazoderivate aromatischer Amidooxycarboxylverbindungen werden mit m-Diaminen gekuppelt und die erhaltenen chrysoidinähnlichen Producte (1 Mol.) mit Diazoverbindungen von Aminen, Amidoazoverbindungen oder mit Tetrazoverbindungen und deren Zwischenproducten vereinigt. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe aus Diazobenzoësäure und Bismarckbraun. D. R.-P. Nr. 76127[5]). — Die bei der Combination der m- und p-Diazobenzoësäure mit Bismarckbraun und verwandten Farbstoffen entstehenden, in Wasser unlöslichen Producte können durch Behandlung mit Pottasche oder Soda in leicht lösliche Salze übergeführt werden, welche werthvolle *Baumwollfarbstoffe* darstellen. Die Farbstoffe lassen sich auch auf

---

[1]) Patentbl. 15, 41. — [2]) Daselbst, S. 889. — [3]) Daselbst, S. 589. — [4]) Daselbst, S. 537. — [5]) Daselbst, S. 660.

der Faser weiter diazotiren und mit Azofarbstoffcomponenten vereinigen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von grünblauen bis grünen Disazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 75551 [1]). — Durch Combination von Diazoverbindungen derjenigen Amidoazofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf α_1-Amido-β_1-naphtoläther erhalten werden, mit den α_1-α_4-Dioxynaphtalinmono- und -disulfosäuren (Schöllkopf) erhält man werthvolle *grüne Azofarbstoffe.* *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung blauer Disazofarbstoffe aus α_1-α_3-Naphtylendiamin. D. R.-P. Nr. 75743 [2]). — Man erhält neue *Disazofarbstoffe*, wenn man auf α_1-α_3-Naphtylendiamin diazotirte Basen oder deren Sulfosäuren einwirken läfst. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung direct färbender gemischter Disazofarbstoffe. D. R.-P. Nr. 77286 [3]). — Man stellt gemischte *Disazofarbstoffe* her, welche als Componenten die γ-Amidonaphtolmonosulfosäure und die β-Oxynaphtoësäure enthalten. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung rother bis rothvioletter Azofarbstoffe aus den Tetrazoverbindungen von Diamidodiphenoläthern. D. R.-P. Nr. 75411 [4]). — Die Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenoläther werden mit den Clève'schen α-Naphtylamin-β_3- und -β_4-sulfosäuren vereinigt. Die erzielten *Farbstoffe* lassen sich weiter diazotiren und mit Azofarbstoffcomponenten combiniren. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen der Congogruppe aus Dioxynaphtoëmonosulfosäure. D. R.-P. Nr. 75258 [5]). — Die Dioxynaphtoëmonosulfosäure liefert, mit Tetrazoverbindungen combinirt, werthvolle, violett- bis blauschwarze *Baumwollfarbstoffe*, die sich auf der Faser bei nachträglicher Behandlung mit Metallsalzen bis zum tiefen Schwarz entwickeln lassen. *Sd.*

Kinzelberger u. Co. in Prag. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Disazofarbstoffen der Congogruppe, welche Naphtylglycin als Componente enthalten. D. R.-P. Nr. 74775 [6]). — Es hat sich gezeigt, dafs die Naphtylglycine sich

[1]) Patentbl. 15. 590. — [2]) Daselbst, S. 610. — [3]) Daselbst, S. 888. — [4]) Daselbst. S. 564. — [5]) Daselbst, S. 536. — [6]) Daselbst, S. 465.

mit Vortheil an Stelle von Naphtolsulfosäuren zur Combination mit Tetrazoverbindungen verwenden lassen. Die entstehenden Disazofarbstoffe zeichnen sich durch ihre grofse Löslichkeit aus, ohne Sulfogruppen zu besitzen, und sind vollkommen alkaliecht. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtoldisulfosäure H. D. R.-P. Nr. 74593 [1]). — Die *Amidonaphtoldisulfosäure H*, welche aus der Diamido-α-naphtalindisulfosäure erhalten wird, vereinigt sich mit Tetrazoverbindungen zu *substantiven Baumwollfarbstoffen*, die sich durch klare Töne und gröfsere Löslichkeit auszeichnen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. D. R.-P. Nr. 74516 [2]). — Das im Patente Nr. 68529 [3]) beschriebene Verfahren läfst sich auch auf solche Amidoazofarbstoffe ausdehnen, welche unter Verwendung von o- und m-Amidokresoläthern und Amidocarbonsäuren und ihren Sulfosäuren erhalten werden. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. D. R.-P. Nr. 74198 [4]). — Das im Patente Nr. 68529 [5]) beschriebene Verfahren läfst sich auch auf die aus p-Xylidin- und den Diazoverbindungen der aromatischen Amidocarbonsäuren hergestellten Amidoazofarbstoffe ausdehnen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direct färbenden secundären Disazofarbstoffen. D. R.-P. Nr. 74059 und 74060 [6]). — In dem Verfahren des Patentes Nr. 69265 [7]) lassen sich an Stelle der Clève'schen α-Naphtylaminsulfosäuren auch die Amidonaphtoläthersulfosäuren verwenden. Aufserdem können in diesem Verfahren die als mittlere Componenten verwendeten Naphtylaminderivate durch die Amidonaphtole und Amidonaphtoläther ersetzt werden. Besonders wichtig sind in beiden Fällen die *Farbstoffe*, welche mit diazotirten Thioamidbasen bezw. deren Sulfosäuren erhalten werden. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen mit der α_1-α_2-Disazonaphtalin-β_4-sulfosäuregruppe in Mittelstellung. D. R.-P. Nr. 73901 [8]). — Durch Combination von Diazoverbindungen mit der Clève'schen δ-Naphtylaminsulfosäure erhält man Amidoazoverbindungen, welche sich glatt aufs

---

[1]) Patentbl. 15, 419. — [2]) Daselbst, S. 415. — [3]) Daselbst 14, 587. — [4]) Daselbst 15, 358. — [5]) Daselbst 14, 587. — [6]) Daselbst 15, 322 und 323. — [7]) Daselbst 14, 748. — [8]) Daselbst 15, 322.

Neue diazotiren und weiter mit Phenolen, Aminen und deren Sulfosäuren kuppeln lassen. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Erzeugung von Farbstoffen auf der Baumwollfaser aus Tetrazofarbstoffen und Amidodiphenylamin. D. R.-P. Nr. 73460[1]). — Die mit Tetrazofarbstoffen gefärbte Faser (z. B. mit Diaminblauschwarz) wird durch ein Bad von salpetriger Säure gezogen und dann in einem Bade von salzsaurem Amidodiphenylamin ausgefärbt. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Disazofarbstoffen aus Dioxynaphtalinsulfosäure. D. R.-P. Nr. 73170[2]). — Die Dioxynaphtalinsulfosäure S besitzt die Fähigkeit, sich mit 2 Mol. einer Diazoverbindung oder 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zu schwarzen *Azofarbstoffen* zu vereinigen. *Sd.*

L. Durand, Huguenin u. Co. in Hüningen i. E. Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen aus den Condensationsproducten von Formaldehyd mit Benzidin, Tolidin und Dianisidin. D. R.-P. Nr. 73123[3]). — Die Condensationsproducte werden diazotirt und mit Naphtylamin-, Naphtolsulfosäuren oder Oxycarbonsäuren zu werthvollen Baumwollfarbstoffen vereinigt. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung eines rothen, gemischten Disazofarbstoffs aus Mono-o-nitrobenzidin. D. R.-P. Nr. 72867[4]). — Ein werthvoller, rother Azofarbstoff für Wolle entsteht, wenn man die Tetrazoverbindung des Mono-o-nitrobenzidins zuerst mit einem Aequivalent Salicylsäure und dann erst mit einem Aequivalent der Naphtolsulfosäure von Nevile-Winter combinirt. — Nach dem Zusatzpatente Nr. 77160[5]) kann in vorstehendem Verfahren die Salicylsäure auch durch o-Kresotinsäure ersetzt werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Wollfaser. D. R.-P. Nr. 72544[6]). — Primäre Amidoazofarbstoffe werden zunächst auf der Wollfaser im sauren Bade aufgefärbt und dann in Disazofarbstoffe übergeführt, indem man sie mit angesäuerten Nitritbädern und dann mit essigsaures Natrium enthaltenden oder schwach alkalischen Bädern von Phenolen, Oxycarbonsäuren und Aminen, sowie deren Sulfosäuren behandelt. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung secundärer Disazofarbstoffe aus p-Amido-

[1]) Patentbl. 15, 298. — [2]) Daselbst, S. 202. — [3]) Daselbst, S. 201. — [4]) Daselbst, S. 158. — [5]) Daselbst, S. 862. — [6]) Daselbst, S. 102.

benzolazo-α-amidonaphtalin. D. R.-P. Nr. 72394[1]). — *p-Amidobenzolazo-α-amidonaphtalin* wird mit der einem Moleküle entsprechenden Menge salpetriger Säure diazotirt und mit β-Naphtoldisulfosäure R, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, γ-Amidonaphtolsulfosäure oder Naphtionsäure combinirt. Die gewonnenen schiefergrauen bis schwarzblauen *Farbstoffe* färben ungebeizte Baumwolle und auch Wolle direct licht- und waschecht an. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung direct färbender Disazofarbstoffe aus p-Diamidoazobenzol. D. R.-P. Nr. 72391[2]). — Tetrazoazobenzol wird mit α-Naphtoldisulfosäure ε, α-Naphtoldisulfosäure S, Dioxynaphtalinsulfosäure S oder γ-Amidonaphtolsulfosäure in alkalischer Lösung combinirt, wodurch ungebeizte Baumwolle violettblau bis blaugrau färbende, werthvolle *Farbstoffe* entstehen. *Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Homologen des Diamidoazobenzols. D. R.-P. Nr. 72392[3]). — *p-Amidobenzolazo-p-xylidin*, durch Combination von p-Nitrodiazobenzol mit p-Xylidin und folgende Reduction des Nitroamidoazokörpers gewonnen, liefert nach dem Diazotiren und Combiniren mit γ-Amidonaphtolsulfosäure, α-Naphtolsulfosäure und β-Naphtoldisulfosäure R grauschwarze bis blaue, Baumwolle direct färbende *Farbstoffe. Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidobenzolazoamidoäthoxynaphtalin. D. R.-P. Nr. 72393[4]). — Die Tetrazoverbindung des *p-Amidobenzolazo-α-amido-β-äthoxynaphtalins* liefert bei der Combination mit den Sulfosäuren des Naphtols und Amidonaphtols werthvolle, ungebeizte Baumwolle sowie Wolle im salzhaltigen Bade anfärbende, graublaue bis schwarze *Farbstoffe. Sd.*

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Trisazofarbstoffes für ungebeizte Baumwolle. D. R.-P. Nr. 77625[5]). — Man behandelt das Combinationsproduct m-Toluylendiamin-tolidin-γ-amidonaphtolsulfosäure-m-toluylendiamin mit rauchender Schwefelsäure von 23 Proc. Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur, wobei ein *Trisazofarbstoff* entsteht, der sich durch grofse Affinität zur Baumwollfaser auszeichnet. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser.

[1]) Patentbl. 15, 41; siehe auch S. 490, D. R.-P. Nr. 75099. — [2]) Patentbl. 15, 41. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 966.

D. R.-P. Nr. 74726[1]). — Man färbt die Faser zunächst mit Diazoazokörpern, welche durch Einwirkung von α-Naphtylamin (1 Mol.) auf die Tetrazoverbindung eines Diamins (1 Mol.) entstehen, direct ohne Beize im sauren Bade und läfst sie dann durch Lösungen der Amine oder Phenole (Amidophenole) oder deren Sulfo- oder Carbonsäuren passiren. Die so erzeugten Farbstoffe werden auf der Faser neuerdings diazotirt und mit den genannten Entwicklern vereinigt. α-Naphtylamin, Tetrazodiphenyl und β-Naphtol oder α-Naphtylamin geben so zunächst einen braunrothen Farbstoff, der, weiter diazotirt und mit Dioxynaphtalinmonosulfosäure S entwickelt, ein absolut echtes Schwarz entstehen läfst. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen, welche α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure in Mittelstellung enthalten. D. R.-P. Nr. 75762[2]). — Gemischte Disazofarbstoffe aus der *α_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure (H)*[3]) werden weiter diazotirt und mit Azofarbstoffcomponenten combinirt. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Hexazofarbstoffen aus Triamidobenzanilid. D. R.-P. Nr. 77804[4]). — Diazotirt man das *Triamidobenzanilid* (Schmelzp. 182°), so entsteht eine in Nadeln krystallisirende Hexazoverbindung. Combinirt man diese mit α-Naphtylamin oder α-Naphtylaminsulfosäuren (α_1-β_3 und α_1-β_4), so bilden sich Amidoazofarbstoffe, welche in saurer Lösung weiter diazotirt und mit Naphtol-, Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren zu neuen *Farbstoffen* vereinigt werden können. *Sd.*

L. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Erzeugung von Polyazofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung der Amidonaphtoldisulfosäure H. D. R.-P. Nr. 75992[5]). — Die im Patente Nr. 71487[6]) beschriebenen *Polyazofarbstoffe* lassen sich auch auf der Faser selbst erzeugen. Man färbt beispielsweise Wolle mit Diaminblau, diazotirt und kuppelt dann mit α-Naphtol in alkalischer Lösung. *Sd.*

Formazylverbindungen.

H. v. Pechmann. Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen[7]). — Zur Darstellung der Formazylverbindungen

[1]) Patentbl. 15, 460. — [2]) Daselbst, S. 610. — [3]) Daselbst 14, 1137. — [4]) Daselbst 15, 966. — [5]) Daselbst, S. 829. — [6]) Daselbst 14, 1137. — [7]) Ber. 27, 320—322.

sind seither zwei Methoden üblich gewesen: 1. Aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol:

$$R.C\lessgtr^{x}_{N.NH.Ph} \rightarrow R.C\lessgtr^{N:N.C_6H_5}_{N.NH.Ph.}$$

(R = beliebiges Radical, x = H, Ph = Phenyl.) 2. Aus Phenylhydraziden und Phenylhydrazin und spontaner Oxydation:

$$HC\lessgtr^{NH.NHPh}_{O} \rightarrow HC\lessgtr^{NH.NH.Ph}_{N.NH.Ph} \rightarrow HC\lessgtr^{N:N.Ph}_{N.NH.Ph}$$ [1]).

Verfasser fügt hierzu eine dritte Methode, die auf der Einwirkung gewisser Phenylhydrazone auf Phenylhydrazin beruht:

$$Ph.C\lessgtr^{Cl}_{N.NH.Ph} \rightarrow Ph.C\lessgtr^{NH.NH.Ph}_{N.NHPh} \rightarrow Ph.C\lessgtr^{N:N.Ph}_{N.NH.Ph.}$$

Chlormethylbenzenphenylhydrazon oder das Phenylhydrazon des Benzoylchlorids:

$$C_6H_5.C\lessgtr^{Cl}_{N.NH.C_6H_5}$$ [2]).

entsteht neben einem in Prismen oder Nadeln krystallisirenden, chlorfreien Product vom Schmelzp. 131°, sowie einem in Nadeln krystallisirenden phosphorhaltigen Körper vom Schmelzp. 161° und zurückgebildetem s-Benzoylphenylhydrazin bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin. Es krystallisirt aus Aceton in durchsichtigen, farblosen Prismen, Schmelzp. 131°, und giebt die Bülow'sche Reaction. Gegen kaltes Wasser und Alkohol ist es beständig, während beim Kochen damit und besonders mit Alkalien, wie bei allen Säurechloriden, Zersetzung eintritt unter Bildung von s-Benzoylphenylhydrazin, Schmelzp. 168°. Mischt man die alkoholische Lösung des Chlorids mit überschüssigem Phenylhydrazin und läfst bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, so fällt quantitativ in rothen Krystallen das *Formazylbenzol:*

$$C_6H_5.C\lessgtr^{N:N.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5},$$

aus. Schmelzp. 174,5°. *Kb.*

H. v. Pechmann u. Paul Runge. Oxydation der Formazylverbindungen [3]). — Formazylverbindungen gehen bei der Oxydation in farblose Ammoniumbasen über; so entsteht aus Formazylbenzol (siehe vorstehendes Referat) eine Base von der Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N_4OH$, deren wässerige Lösung stark alkalisch reagirt, Metallsalze fällt, Säuren neutralisirt und Zinkhydroxyd löst. Die in Aether unlösliche Base bildet auch mit schwachen Säuren, wie

[1]) Ber. 25, 3179; JB. f. 1892, S. 1288. — [2]) Vgl. das Ref. von v. Pechmann u. Seeberger in diesem JB., S. 2274. — [3]) Ber. 27, 323—324.

Kohlensäure oder salpetrige Säure, beständige, farblose, gut krystallisirende Salze. Das Chlorid, $C_{19}H_{15}N_4Cl$, und das Bromid krystallisiren aus Wasser, Alkohol und Chloroform mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. Durch Reductionsmittel läfst sich die Base wieder in Formazylbenzol überführen. Bezüglich der Constitution und Bildung der Base vermuthen die Verfasser, dafs zunächst der Imidwasserstoff des Formazylbenzols zu Hydroxyl oxydirt wird und dann eine Umlagerung unter Ringbildung stattfindet im Sinne nachstehender Formeln:

$$Ph.C\begin{cases}N:N.Ph\\N.NHPh\end{cases} \longrightarrow Ph.C\begin{cases}N:N.Ph\\N.N.OH.Ph\end{cases} \longrightarrow Ph.C\begin{cases}N:N<^{Ph}_{OH}\\N.N.Ph.\end{cases}$$

Demnach ist die Base ein Derivat des Blondin'schen Phenyltetrazols und zwar das *Triphenyltetrazoloniumhydroxyd*. Analog dem Formazylbenzol verhalten sich die früher als Formazylcarbonester und -carbonsäure beschriebenen Formazylameisensäureester und Formazylameisensäure. *Kb.*

H. v. Pechmann. Studien über gemischte Formazylverbindungen [1]). — Nachdem vom Verfasser beobachet wurde, dafs die von secundären Hydrazinbasen sich ableitenden Hydrazone, wie z. B.:

$$C_6H_5CH:N.N<^{CH_3}_{C_6H_5},$$

mit Diazobenzol keine Formazylverbindungen geben, sind die bei der Entstehung von Formazylverbindungen herrschenden Gesetzmäfsigkeiten [2]) wie folgt zu formuliren: Bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Hydrazone, welche einen primären Hydrazinrest enthalten und durch die allgemeine Formel

$$R.NH.N:C<^{x}_{y}$$

veranschaulicht werden, können x und y durch den Benzolazorest ersetzt werden, wenn sich an Stelle von x und y Wasserstoff oder bewegliche Radicale, wie $COOH$, $COCH_3$, $COOC_2H_5$, COC_6H_5, befinden. Die Resultate einer Reihe von Versuchen, die zur Aufklärung des scheinbar anomalen Verhaltens der keine freie Imidgruppe enthaltenden Hydrazone gegen Diazobenzol unternommen wurden, lassen sich folgendermafsen zusammenfassen: 1. Die angestellten Versuche haben keine Veranlassung geboten, die bisherigen Formeln der Formazylverbindungen abzuändern. 2. Die bisherigen Beobachtungen begründen keine einwandfreie Erklärung des bemerkenswerthen Verhaltens der von secundären Hydrazinen

[1]) Ber. 27, 1679—1693. — [2]) Ber. 25, 3182; JB. f. 1892, S. 1288.

abgeleiteten Hydrazone, auch nicht mit Zuhülfenahme stereochemischer Speculationen. 3. Als positives Resultat ergab sich u. A., dafs bei gemischten Formazylverbindungen Tautomerieerscheinungen auftreten, welche an das ähnliche Verhalten der gemischten Diazoamidokörper erinnern. *Ueber gemischte Formazylverbindungen*; als solche sollen diejenigen, in denen die Stickstoffpaare mit ungleichen Radicalen verbunden sind, bezeichnet werden. Wird in Phenylhydrazonmesoxalsäure in verschiedener Reihenfolge ein Benzolazorest, N=N.Ph, und ein Toluolazorest, N=N.T, eingeführt, so entstehen identische Verbindungen, was die seitherige Annahme über die Constitution der Formazylverbindungen bestätigt. Um nun trotzdem eine eventuelle Isomerie, die vielleicht in den Eigenschaften ihrer Feinheit wegen nicht zum Ausdruck kommt, zu erkennen, wurden mehrere Reihen gemischter Formazylverbindungen dargestellt, die nach ihrer Bildungsweise isomer sein mufsten. Die Verbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln:

$$R.C{<}\begin{matrix}N.NHPh\\N.N.T\end{matrix} \quad \text{und} \quad R.C{<}\begin{matrix}N.NHT\\N:N.Ph,\end{matrix}$$

worin $Ph = C_6H_5$, $T = C_7H_7$, $R = H = COOH = C_6H_5 = C_6H_5N:N$ ist. Die correspondirenden Paare sind jedoch einander sehr ähnlich, haben die gleiche Löslichkeit und fast identische Schmelzpunkte. Dieselben wurden gespalten 1. durch concentrirte Schwefelsäure in Aminbase und Phentriazin[1]), 2. durch Reduction in saurer Lösung in Hydrazin und symmetrisches Acylphenylhydrazin. *Spaltung durch Säuren.* Die beiden *Phenyltolylformazylbenzole* sollten hierbei nach folgenden Gleichungen zersetzt werden:

N — N — CH_3. — $C.C_6H_5$ — $N.NH.C_6H_5$ = N — N — CH_3. — $C.C_6H_5$ — N + $NH_2.C_6H_5$

h-Phenyl-α-tolylformazylbenzol — Methylphenphenyltriazin,

N — N — $C.C_6H_5$ — $N.NH.C_7H_7$ = N — N — $C.C_6H_5$ — N + $NH_2.C_7H_7$

h-Tolyl-α-phenylformazylbenzol — Phenphenyltriazin.

Der Versuch zeigte indessen, dafs beide Verbindungen die gleichen Spaltungsproducte, nämlich Anilin und Methylphenphenyltriazin, liefern. *Spaltung durch Reduction.* Formazylkörper können bei

---

1) Ber. 25, 3205; JB. f. 1892, S. 1294.

der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure 2 At. Wasserstoff aufnehmen und gleichzeitig die normale Hydrazonspaltung erleiden:

$$R.C\begin{matrix}\diagup N.NHPh \\ \diagdown N:N.Ph\end{matrix} + H_2 + H_2O = NH_2.NH.Ph + R.CO.NH.NH.Ph,$$

wonach also ein Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid entsteht. Durch Reduction mit Schwefelammonium[1]) geht jedoch die Azospaltung vor sich. Gemischte Formazylverbindungen zerfallen bei der Reduction auf zweierlei Weise, so gab h-Phenyl-α-tolylformazylbenzol nicht nur nach der Gleichung:

$$C_6H_5\,C\begin{matrix}\diagup N.NH.Ph \\ \diagdown N:N.T\end{matrix} + H_2O + H_2 = NH_2.NH.Ph + C_6H_5CO.NH.NH.T$$

Phenylhydrazin und s-Benzoyltolylhydrazin, sondern auch neben letzterem noch s-Benzoylphenylhydrazin. *Acetylderivate der gemischten Formazylverbindungen.* Formazylameisensäure geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid unter Verlust von Kohlendioxyd in Acetylformazylwasserstoff über:

$$COOH.C\begin{matrix}\diagup N.NH.C_6H_5 \\ \diagdown N:N.C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow CH\begin{matrix}\diagup N.N(COCH_3).C_6H_5 \\ \diagdown N:N.C_6H_5.\end{matrix}$$

h-Phenyl-α-tolylformazylameisensäure und *h-Tolyl-α-phenylformazylameisensäure* geben beide bei derselben Behandlung ein Gemenge derselben zwei isomeren Acetylverbindungen:

$$CH\begin{matrix}\diagup N.N(COCH_3).C_6H_5 \\ \diagdown N:N.T\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH\begin{matrix}\diagup N.N(COCH_3).T \\ \diagdown N:N.Ph\end{matrix}$$

Prismen, Schmelzp. 157,5° Nadeln, Schmelzp. 161°.

Acetylformazylwasserstoff geht bei der Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure in s-Formylphenylhydrazin und as-Acetylphenylhydrazin über; die beiden isomeren homologen Acetylverbindungen zerfallen in derselben Weise, wobei die prismatische Acetylverbindung in as-Acetylphenylhydrazin und s-Formyltolylhydrazin übergeht:

$$CH\begin{matrix}\diagup N.N(COCH_3).C_6H_5 \\ \diagdown N:N.T\end{matrix} \longrightarrow NH_2.N(COCH_3).C_6H_5 + HCO.NH.NH.T,$$

während die nadelförmige, in as-Acetyltolylhydrazin und s-Formylphenylhydrazin zerfällt. Durch Verseifung der beiden reinen Acetylverbindungen erhält man zwei einander vollkommen ähnliche Phenyltolylformazylwasserstoffe:

$$CH\begin{matrix}\diagup N.NH.Ph \\ \diagdown N:N.T\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH\begin{matrix}\diagup N.NH.T \\ \diagdown N:N.Ph,\end{matrix}$$

die mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid wiederum ein Gemenge des prismatischen und des nadelförmigen Acetylderivates

---

[1]) Ber. 26, 2783; JB. f. 1893, S. 1727.

geben. Dieses Verhalten der gemischten Formazylverbindungen erklärt Verfasser durch folgende Annahme: „Gemischte Formazylverbindungen, welche sich durch die Stellung der in der Formazylgruppe enthaltenen Radicale von einander unterscheiden, sind trotz der grofsen Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften nicht als identisch oder tautomer, sondern als isomer zu betrachten. Unter dem Einflufs von Reagentien können sie in einander umgelagert werden, weshalb unter Umständen aus jeder Verbindung auch Derivate des damit isomeren Körpers entstehen." Die gemischten Formazylverbindungen haben in diesem Verhalten Aehnlichkeit mit den gemischten Diazoamidoverbindungen, was auch in der Structur zum Ausdruck kommt, denn in beiden Körperklassen ist je eine C_6H_5N- und eine $NH.C_6H_5$-Gruppe mit drei Stickstoffvalenzen verbunden und zwar in den Diazoamidoverbindungen mit einem Stickstoff und in den Formazylverbindungen mit der Atomgruppe :N.CR:N. *Phenyl-p-tolylformazylameisensäuren. h-Phenyl-a-tolylformazylameisenester*:

$$C_2H_5OOC.C\begin{matrix}\nearrow N.NH.Ph\\ \searrow N:N.T,\end{matrix}$$

dessen Darstellung aus Phenylhydrazonmesoxalestersäure und aus α-Phenylhydrazonacetessigester beschrieben ist, krystallisirt aus Alkohol in granatrothen Prismen, Schmelzp. 85°. Durch Verseifung mit Alkohol und 12proc. Natronlauge entsteht die *h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure*, welche aus Alkohol in braunrothen Blättchen krystallisirt. Schmelzp. 164 bis 165°. *h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisenmethylester*:

$$CH_3.OOC.C\begin{matrix}\nearrow N.NH.T\\ \searrow N:N.Ph,\end{matrix}$$

wurde aus dem aus Alkohol in verfilzten, gelben Nadeln krystallisirenden, bei 100° schmelzenden *p-Tolylhydrazonacetessigsäuremethylester* dargestellt. Derselbe bildet lange, zu Drusen vereinigte, rothe Nadeln. Schmelzp. 98°. Durch Verseifung des Methylesters oder des aus p-Tolylhydrazonmesoxalestersäure und Diazobenzol erhältlichen Aethylesters gelangt man zur *h-p-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure*, die der isomeren Säure sehr ähnlich ist, in granatrothen Blättchen krystallisirt und bei 165 bis 166° schmilzt. *Benzolazophenyl-p-tolylformazyle. Benzolazo-h-phenyl-a-p-tolylformazyl* oder auch p-Toluolazoformazyl:

$$Ph.N:N.C\begin{matrix}\nearrow N.NH.Ph\\ \searrow N:N.T,\end{matrix}$$

entsteht sowohl aus Formazylameisensäure und Diazotoluol als auch aus h-Phenyl-a-p-tolylformazylameisensäure und Diazobenzol.

Es bildet dunkelrothe, bronzeglänzende Blättchen. Schmelzp. 174 bis 175°. Dieser Verbindung sehr ähnlich ist *Benzolazo-h-p-tolyl-a-phenylformazyl*:

$$Ph . N:N . C \lessgtr \begin{matrix} N . NH . T \\ N:N . Ph, \end{matrix}$$

das aus h-Tolyl-a-phenylformazylameisensäure und Diazobenzol entsteht. Schmelzp. 173 bis 174°. *Formazylbenzole* entstehen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzaldehyd- oder Phenylglyoxylsäurehydrazon. *Formazylbenzol*:

$$C_6H_5 . C \lessgtr \begin{matrix} N . NH . C_6H_5 \\ N:N . C_6H_5, \end{matrix}$$

bildet rothe Blättchen mit grünem Metallglanz, Schmelzp. 173,5°. *h-Phenyl-a-p-tolylformazylbenzol*:

$$C_6H_5 . C \lessgtr \begin{matrix} N . NH . Ph \\ N:N . T, \end{matrix}$$

bildet fast schwarze, grün reflectirende Nadeln. Schmelzp. 155,5°. *h-p-Tolyl-a-phenylformazylbenzol*:

$$C_6H_5 . C \lessgtr \begin{matrix} N . NH . T \\ N:N . Ph, \end{matrix}$$

ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich. Schmelzp. 155°. *Di-p-tolylformazylbenzol*:

$$C_6H_5 . C \lessgtr \begin{matrix} N . NH . T \\ N:N . T, \end{matrix}$$

entsteht aus Benzaldehyd-p-tolylhydrazon und p-Diazotoluol und ist den vorhergehenden Verbindungen sehr ähnlich. Schmelzp. 166°. Die *Phentriazine* bilden sich sehr leicht aus den Formazylbenzolen mit Hülfe von concentrirter Schwefelsäure. *Phenphenyltriazin*:

N
N
C . C_6H_5
N

entsteht aus Formazylbenzol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Prismen. Schmelzp. 123°. *2-Methylphenphenyltriazin*:

N
N
CH_3 · C . C_6H_5
N

entsteht aus den beiden isomeren Phenyltolylformazylbenzolen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln. Schmelzp. 95 bis 96°. *Kb.*

H. v. Pechmann u. Paul Runge. Ueber Spaltungsproducte der Formazylverbindungen [1]). — Im Anschlufs an die vorausgehende Mittheilung wird über die experimentelle Untersuchung berichtet. Formazylkörper nehmen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure 2 At. Wasserstoff auf und erleiden damit gleichzeitig eine hydrolytische Spaltung, im Sinne der Hydrazonspaltung, in ein primäres Hydrazin und ein symmetrisches Säurehydrazid:

$$R.C\begin{cases}N.NH.Ph \\ N:N.Ph\end{cases} \longrightarrow \begin{array}{l}NH_2.NH.Ph \\ R.CO.NH.NH.Ph.\end{array}$$

Es wurden in dieser Hinsicht untersucht: Formazylwasserstoff, Acetylformazylwasserstoff, h-Phenyl-*a*-tolylformazylwasserstoff und die beiden Acetylphenyltolylformazylwasserstoffe. In allen Fällen verlief die Reaction im angegebenen Sinne, wobei der Wasserstoff jedenfalls zuerst an die Azogruppe addirt wird. Es blieb aber unentschieden, ob nach der Aufnahme von Wasserstoff sofort die hydrolytische Spaltung eintritt oder ob eine Anlagerung von Wasser vorausgeht. Für den letzteren Fall wäre alsdann eine Spaltung auf zweierlei Weise möglich, was auch in der That bei Phenyltolylformazylwasserstoff constatirt wurde, während andererseits die gemischten Acetylverbindungen immer nur einerlei Spaltungsproducte lieferten. Verwendet man an Stelle der Schwefelsäure organische Säuren, so erhält man bei der Reduction des Acetylformazylwasserstoffs unter den Spaltungsproducten Acetanilid. *Formazylwasserstoff* giebt bei der Spaltung *s-Formylphenylhydrazin*, das der sauren Reactionsflüssigkeit mit Aether entzogen wird. In der ausgeätherten Flüssigkeit befinden sich neben anderen Producten Phenylhydrazin, das mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen wurde. *Acetylformazylwasserstoff* liefert ebenfalls s-Formylphenylhydrazin und *as-Acetylphenylhydrazin*, das aus Benzol-Ligroin in farblosen, glänzenden, viereckigen Täfelchen krystallisirt, bei 125 bis 126° schmilzt, in Alkalien unlöslich ist und mit Säuren leicht lösliche Salze liefert. Fehling'sche Lösung reducirt es beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid geben keine Farbenreaction. Mit Benzaldehyd bildet es das von Schröder [2]) dargestellte *Benzylidenacetylphenylhydrazon*, Schmelzpunkt 122°, dessen Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Eisenchlorid nach einiger Zeit blau wird. *h-Phenyl-a-tolylformazylbenzol* liefert zwei in den ätherischen Auszug übergehende Hydrazide, die durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet sind: das eine schwer lösliche ist *s-Benzoylphenylhydrazin*, Schmelzp.

---

[1]) Ber. 27, 1693—1699. — [2]) Ber. 17, 2096; JB. f. 1884, S. 870.

164 bis 165°, und wird von Schwefelsäure und Eisenchlorid violett gefärbt, das andere leichter lösliche ist *s-Benzoyl-p-tolylhydrazin* vom Schmelzp. 146°. Es bildet farblose Nadeln, deren Lösung in Schwefelsäure durch Eisenchlorid nicht verändert wird. Jede der beiden Phenyltolylformazylameisensäuren liefert, wie in dem vorhergehenden Referat erwähnt, beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein Gemisch der beiden möglichen Acetylderivate, die durch Krystallisation aus Alkohol getrennt werden können. *h-Acetylphenyl-a-p-tolylformazylwasserstoff* bildet orangegelbe Prismen, Schmelzp. 157,5°, deren Lösung in Schwefelsäure braun ist. Die Spaltung führte zu *s-Formyltolylhydrazin* und *as-Acetylphenylhydrazin*. *h-Acetyl-p-tolyl-a-phenylformazylwasserstoff* bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 161°, deren Lösung in Schwefelsäure blau ist. Die Spaltung führte zu *s-Formylphenylhydrazin* und *as-Acetyl-p-tolylhydrazin*, das aus Benzol-Ligroin in farblosen Blättchen krystallisirt und bei 122° schmilzt. Die *Benzylidenverbindung* schmilzt bei 132,5° und giebt mit Schwefelsäure und Eisenchlorid keine Reaction. Durch Verseifung der obigen Acetylverbindungen erhält man die entsprechenden Phenyltolylformazylwasserstoffe. Beide, sowohl *h-Phenyl-a-p-tolylformazylwasserstoff* als auch *h-p-Tolyl-a-phenylformazylwasserstoff*, bilden rubinrothe Blättchen vom Schmelzp. 116 bis 117°, die sich wie Formazylwasserstoff verhalten. Bei der Acetylirung geben sie ein Gemenge der prismatischen und der nadelförmigen Acetylverbindung. *Kb.*

Eug. Bamberger. Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan[1]). XII. Mittheilung über gemischte Azokörper. — In Wiederholung einer Arbeit von Friese[2]) constatirte Verfasser, dafs das Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan nicht die dort angegebene Zusammensetzung hat, sondern dafs ihm die Formel $C_{13}H_{11}N_5O_2$ zukommt. Hiernach ist diese Verbindung als ein *Nitroformazyl* anzusehen, das sich genau nach den für die Bildung der Formazylverbindungen aufgestellten Regeln[3]) aus 2 Mol. Diazobenzolmolekülen bildete:

$$CH_3.NO_2 + 2C_6H_5N:N.OH = 2H_2O + {}^{C_6H_5N_2H}_{C_6H_5N_2}\!\!>C.NO_2.$$

Das Nitromethan nimmt unter seinen Homologen eine Ausnahmestellung ein, denn letztere geben, wie sich nach obigen Regeln voraussehen läfst, keine Formazylverbindungen, sondern Hydrazone, was durch Versuche von V. Meyer u. Ambühl[4]) ja auch bestätigt ist:

[1]) Ber. 27, 155—160. — [2]) Ber. 8, 1078; JB. f. 1875, S. 701. — [3]) Ber. 25, 3207; JB. f. 1892. S. 1294. — [4]) Ber. 8, 751 u. 1073; JB. f. 1875. S. 701.

$$X.CH_2.NO_2 + C_6H_5N_2OH = H_2O + X.C.NO_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N.NH.C_6H_5.$$

Das *Nitroformazyl*, für dessen Darstellung aus Diazobenzol und Nitromethan verschiedene Verfahren angegeben werden, besitzt die Eigenschaften einer starken Säure und gleicht im Uebrigen aufserordentlich dem Formazylmethyl- oder -phenylketon. Als Beweis dafür, dafs der Friese'sche Körper thatsächlich Nitroformazyl ist, wird weiterhin angeführt seine Umwandlung in das schon bekannte Phenylformazyl[1]) bei der Einwirkung einer alkalischen Diazolösung. *Nitroformaldehydrazon*, $NO_2.CH:N_2H.C_6H_5$, ist das Product der Einwirkung gleicher Moleküle Nitromethan und Diazobenzol in salzsaurer Lösung. Es unterscheidet sich vom Nitroformazyl ganz wesentlich. Aus Benzol-Ligroin krystallisirt es in glänzenden, gelben Nädelchen. Schmelzp. 84 bis 85°. In Alkalien löst es sich mit rother Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit rother Farbe auf. Das Silbersalz erhält man als gelben Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Hydrazons mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak. *Kb.*

Eug. Bamberger u. Jens Müller. Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd, Brenztraubensäure und das Phenylhydrazon der letzteren[2]). XI. Mittheilung über gemischte Azokörper. — Diazobenzol und Acetaldehyd vereinigen sich in alkalischer Lösung bei 0° momentan zu einem in dunkelrubinrothen, diamantglänzenden Nadeln krystallisirenden Farbstoff, der mit *Phenylazoformazyl* identisch ist und bei 162° schmilzt:

$$CH_3CHO + 3C_6H_5N_2OH = 2H_2O + HCOOH + {C_6H_5N_2H \atop C_6H_5N_2} > C.N_2C_6H_5.$$

Das *Silbersalz*, $(C_6H_5N_2)_2:C:N_2AgC_6H_5$, fällt aus der alkoholischen Lösung als dunkelvioletter Niederschlag von grünem Metallglanz und explodirt beim Erhitzen. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_5N_2)_2:C:N_2CuC_6H_5$, ein tiefgrünschwarzes Pulver, verpufft ebenfalls beim Erhitzen. Mercurinitrat fällt einen dem Silbersalz ähnlichen und Mercuronitrat einen blauen, indigoähnlichen Niederschlag. Die *Acetylverbindung*, ein hellgelbes Pulver, ist in organischen Lösungsmitteln aufser Ligroin leicht löslich und schmilzt ungefähr bei 190°. Diazobenzol und Brenztraubensäure bilden *Formazylglyoxalsäure*:

$$CH_3COCOOH + 2C_6H_5N_2OH = 2H_2O + {C_6H_5N_2H \atop C_6H_5N_2} > C.CO.COOH.$$

[1]) Ber. 25, 3180; JB. f. 1892, S. 1288. — [2]) Ber. 27, 147—155.

In geringer Menge entsteht noch Phenylazoformazyl und Oxalsäure:

$$CH_3.CO.COOH + 3(C_6H_5N_2OH) = {C_6H_5N_2H \atop C_6H_5N_2}\!\!>\!C.N_2C_6H_5 + C_2O_4H_2 + 2H_2O.$$

Die Formazylglyoxalsäure krystallisirt in ponceaurothen, diamantglänzenden Nadeln. Schmelzp. 166°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich. Alkalien nehmen sie mit orangerother, concentrirte Mineralsäuren mit tiefvioletter Farbe auf. Letztere Salze werden aber durch Wasser zerlegt. Das *Silbersalz*:

$$ {C_6H_5N_2Ag \atop C_6H_5N_2}\!\!>\!C.CO.COOAg, $$

fällt als schwarzer Niederschlag und verpufft beim Erhitzen. Das *Kupfersalz*:

$$ \left[{C_6H_5N_2Cu \atop C_6H_5N_2}\!\!>\!C.CO.COO\right]_2 Cu, $$

ist ersterem sehr ähnlich und entflammt schon beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure. Der *Methylester* bildet feurigrothe, stark glänzende Nadeln. Schmelzp. 124 bis 125°. Das *Silbersalz* des Methylesters entsteht als ein in Aether löslicher, rothbrauner, flockiger Niederschlag. Der *Aethylester* bildet rubinrothe Blättchen oder Würfel. Schmelzp. 105 bis 106°. Die Einführung des Acetylrestes gelang nicht. Unter bestimmten Bedingungen geht die Säure in Gegenwart von Acetanhydrid und Zinkchlorid in eine isomere Verbindung über, die in wolligen, goldgelben Nadeln krystallisirt, bei 158 bis 163° schmilzt und von Schwefelsäure mit grüner, beim Stehen violett werdender Farbe aufgenommen wird. Das *Hydrazon* der Formazylglyoxalsäure ist ein dunkelbraunes Pulver. Schmelzpunkt unscharf. Beim Kochen der Lösung desselben in Eisessig entstehen zwei gut krystallisirende, neue Verbindungen, die mit verdünntem Ammoniak leicht zu trennen sind. Das eine Product ist die *Phenylazoverbindung* eines *Phenylketopyrazolonphenylhydrazons* und entsteht nach der Gleichung:

```
C6H5N2H:C—C.N2C6H5              C6H5N2H:C—C.N2C6H5
        |  ||                           |  ||
     HOOC  N        = H2O +            OC  N
          /                              \/
     HN.C6H5                             N.C6H5.
```

Es bildet ponceaurothe Nadeln vom Schmelzp. 216 bis 217°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunvioletter Farbe, Wasser fällt es daraus wieder in rothgelben Flocken. Das zweite Product ist die *Phenylazophenylosotriazolcarbonsäure*, die nach folgender Gleichung entsteht:

$$\begin{array}{l} HOOC.C{-}C.N_2C_6H_5 \\ \quad \| \quad \| \\ \quad N \quad N.NH.C_6H_5 \\ \quad \diagdown \\ C_6H_5.NH \end{array} = C_6H_5NH_2 + \begin{array}{l} HOOC.C{-}C.N_2.C_6H_5 \\ \quad \| \quad \| \\ \quad N \quad N \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad N.C_6H_5. \end{array}$$

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak sowie Alkalien und krystallisirt aus Alkohol in hellorangegelben Blättchen. Schmelzp. 195 bis 196°. Die Lösung in Schwefelsäure ist brandroth. Es wurden dargestellt das *Silber-*, *Baryum-*, *Blei-*, *Kupfer-*, *Mercuri-* und *Zinksalz*. Wasserentziehende Substanzen verändern die Formazylglyoxalsäure leicht. Kochende Salzsäure führt diese Säure in Phenazin:

$$C_6H_4\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_6H_4,$$

über. Diazobenzol und Phenylhydrazonbrenztraubensäure liefern nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.COOH \\ \quad \| \\ \quad N_2HC_6H_5 \end{array} + C_6H_5N_2OH = \begin{array}{l} CH_3.C.N_2C_5H_5 \\ \quad \| \\ \quad N_2HC_6H_6H_5 \end{array} + CO_2 + H_2O$$

das *Methylformazyl*, das in langen, hellorange gefärbten Nadeln mit bläulichem Schimmer krystallisirt. Schmelzp. 120 bis 121°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünstichig blauer Farbe, die nach Zusatz von wenig Wasser in Roth umschlägt. Die mit Silbernitrat entstehende Fällung zersetzt sich sehr schnell. Von seinem niederen Homologen, dem Formazylwasserstoff [1]), unterscheidet es sich durch seine leichte Oxydirbarkeit, denn sowohl seine alkoholischen Lösungen, wie die trockene reine Substanz zersetzen sich unter Bildung harziger Producte. Das Methylformazyl entsteht wahrscheinlich noch bei der Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Methylacetessigsäure und auf das Hydrazon des Diacetyls. Jedoch ist hier die völlige Reinigung von harzigen Producten nicht gelungen. *Kb.*

Hydrazine.

Berthelot. Untersuchungen über Phenylhydrazin. Einwirkung des Sauerstoffs und des Wassers. Bildung der Salze [2]). — 1. *Einwirkung von freiem Sauerstoff. Phenylhydrazin*, sowie seine Lösungen in Wasser oder in Säuren absorbiren unter Braunfärbung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° auf 1 Mol. der Base 1 Atom Sauerstoff, indem gleichzeitig 1 Atom Stickstoff frei wird. Dabei scheidet sich ein nicht krystallisirendes Oel

[1]) Ber. 25, 3204; JB. f. 1892, S. 1294. — [2]) Compt. rend. **119**, 5—12; Bull. soc. chim. [3] **11**, 898—902.

von den Eigenschaften des *Diphenylhydrazins* aus; eine Analyse der Substanz ist jedoch nicht ausgeführt worden. Die Entstehung der Verbindung würde durch die Gleichung $2 C_6 H_8 N_2 + O_2 = C_{12} H_{12} N_2 + N_2 + 2 H_2 O$ ausgedrückt werden. Beim Erhitzen von reinem Phenylhydrazin im zugeschmolzenen Rohr verläuft die Zersetzung anders. Es werden 1,1 bis 1,25 Atome Sauerstoff verbraucht und 1,6 bis 1,7 Atome Stickstoff abgegeben. Dabei entstehen harzige, nicht krystallisirbare, in Wasser unlösliche Producte. Phenylhydrazin reagirt nicht mit Kohlenoxyd und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. 2. *Einwirkung des Wassers. Phenylhydrazinhydrat.* Die Reaction zwischen Wasser und Phenylhydrazin ist ein interessantes Beispiel für das Studium der Gleichgewichte, welche sich zwischen zwei Körpern mit beschränkter gegenseitiger Löslichkeit einstellen. Bei 20° löst Wasser etwa 8 Proc. Phenylhydrazin und dieses etwa 40 bis 45 Proc. Wasser auf. Beim Vermischen von Phenylhydrazin und Wasser tritt zunächst klare Lösung ein; danach bilden sich zwei Schichten, von denen jede Wasser und Phenylhydrazin enthält. Bei erhöhter Temperatur löst Phenylhydrazin eine gröfsere Menge Wasser und mischt sich schliefslich mit demselben in allen Verhältnissen. Beim Abkühlen bilden sich wieder zwei Schichten. Beim Verdunsten einer wässerigen Lösung des Phenylhydrazins bilden sich, falls die Temperatur unter 22° bleibt, prachtvolle glänzende, Anfangs farblose Krystalle, welche sich alsbald an den Kanten bräunen und eine orange Färbung annehmen. Dieselben schmelzen bei 24,1° und sind *Phenylhydrazinhydrat*, $2 C_6 H_8 N_2 . H_2 O$. Phenylhydrazin selbst schmilzt nicht, wie angegeben wird, bei 23°, sondern bei 17,5°. Das Hydrat entsteht sofort, wenn man zu 10 ccm der Base 0,9 ccm Wasser fügt; das Wasser löst sich zunächst auf, dann verwandelt sich die Mischung in eine schnell erhärtende Krystallmasse. Falls die Mischung überschmolzen bleibt, genügt es, sie mit einem Splitter des Hydrats zu impfen. Verfasser hat ferner die Bildungswärme des Hydrats ermittelt. Die Resultate seiner thermischen Bestimmungen sind die folgenden:

Molekulare Schmelzungswärme des Phenylhydrazins .	— 2,67 und — 2,62 Cal.
Verbindungswärme zwischen Wasser und Phenylhydrazin zu $2 C_6 H_8 N_2 . H_2 O$, die Componenten flüssig	+ 8,42 und + 8,40 „
Verbindungswärme von Wasser (flüssig) und Phenylhydrazin (krystallisirt)	+ 3,08 und + 3,16 „
Verbindungswärme, beide Componenten krystallisirt, ungefähr	+ 1,55 Cal.
Schmelzungswärme des Hydrats	+ 8,04 „

Die Bestimmungen müssen mit Präparaten ausgeführt werden, welche sorgfältig von jeder Spur Feuchtigkeit befreit sind, und deren Darstellung schon einige Zeit vorher erfolgte. Im anderen Falle sind die Ergebnisse mit beträchtlichen Fehlern behaftet, weil ein frisch dargestelltes oder frisch umgeschmolzenes und scheinbar vollständig festes Hydrat dennoch in langsamer Umbildung aus dem flüssigen in den festen Zustand begriffen ist. Bei Körpern aber, deren Bildung aus den Componenten sich langsam vollzieht, kann die Schmelzungswärme nicht unmittelbar aus der Wärme bestimmt werden, welche beim Erstarren der flüssigen Mischung frei wird. Schliefslich hat Verfasser die Bildungswärmen einer Anzahl von Salzen des Phenylhydrazins ermittelt. *Kp.*

Robert Otto. Löslichkeit des Phenylhydrazins in wässerigen Lösungen der Alkalisalze von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Fettsäuren und Gallensäuren [1]). — Gelegentlich einer Untersuchung des Phenylhydrazinsalzes der β-Naphtylsulfinsäure beobachtete der Verfasser, dafs dieses Salz in Kalilauge ohne Abscheidung von Phenylhydrazin löslich ist. Diese merkwürdige Erscheinung ist auf die bedeutende Löslichkeit des Phenylhydrazins in einer wässerigen Lösung von naphtylsulfinsaurem Alkali zurückzuführen. Setzt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung dieses Salzes Phenylhydrazin, so löst es sich beim Schütteln sofort auf, und es entsteht eine Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältnifs mit Phenylhydrazin mischen läfst. Aus einer solchen Mischung, die auf Zusatz von Wasser keine Veränderung erleidet, läfst sich selbst mit Aether das Phenylhydrazin äufserst schwer extrahiren. Concentrirte Lauge oder auch Kochsalzlösung salzt dagegen die Sulfinate und mit ihnen auch das Phenylhydrazin aus. Andere aromatische sulfinsaure Alkalisalze, wie α-naphtalinsulfinsaures Natrium, benzol- und p-toluolsulfinsaures Natrium, verhalten sich analog. Aethylsulfinsaures Natrium löst dagegen kein Phenylhydrazin. Den Alkalisalzen der aromatischen Sulfinsäuren reihen sich bezüglich ihres Lösungsvermögens für Phenylhydrazin die wässerigen Lösungen der Alkalisalze von aromatischen Sulfonsäuren, höheren Fettsäuren (Seifen), Gallensäuren und schliefslich von Salicylsäure an. Verfasser weist dann noch auf die Analogie zwischen Phenylhydrazin und Phenolen hin, insofern letztere auch mit Seife, salicylsaurem Natrium, kresotinsaurem Natrium, Kresolnatrium u. a. m. wasserlöslich gemacht werden und so

[1]) Ber. 27, 2131—2133.

unter den Namen Sapocarbol, Lysol, Solveol u. s. w. die bekannten Desinfectionsmittel bilden. *Kb.*

H. J. F. de Vries. Phenylhydrazinformiat, -lactat, Acetyl- und Formylphenylhydrazin [1]. — *Phenylhydrazinformiat*, $C_6H_5N_2H_3 . HCOOH$, entsteht beim Eingiefsen von 4,6 g 50 proc. Ameisensäure in 5,6 g Phenylhydrazin. Beim Abkühlen scheidet es sich als gelbe Krystallmasse aus, die durch öfteres Auswaschen mit Aether farblos wird. Die Ausbeute betrug 4 g, dieselbe kann jedoch vergröfsert werden, wenn man das Phenylhydrazin zuvor in Aether löst. Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde das Salz mit Fehling'scher Lösung zersetzt; da hierbei auch Benzol entsteht, so ist bei der Berechnung die Tension des Benzoldampfes bei der beobachteten Temperatur zu berücksichtigen. Das Formiat zersetzt sich an der Luft theilweise und wird bald gelbbraun. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Aether. Schmelzp. 89 bis 90°. Verdünnte Schwefelsäure und Kalilauge zersetzen es in Ameisensäure und Phenylhydrazin. Die wässerige Lösung reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, fällt aus Silbernitrat und Goldchlorid die Metalle, desgleichen aus verdünnter Kupfersulfatlösung das Kupfer in mikroskopischen Krystallen. Mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet sich ein noch nicht näher untersuchter, braungelber Niederschlag. *Phenylhydrazinlactat*, $C_6H_5N_2H_3 . C_3H_6O_3$, erhält man am besten, wenn man 3 Mol. Milchsäure mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Abkühlung mischt und das Product nach einigen Stunden mit Aether auswäscht. Es ist nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform ganz farblos, ändert sich nicht an der Luft, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und schmilzt bei 102 bis 103°. Sein Verhalten gegen Metallsalze ist dem des Formiates analog, nur reducirt es Kupfersulfat in der Kälte viel langsamer. *Acetylphenylhydrazin*, das Fischer zuerst dargestellt hat, bildet sich aus Eisessig und Phenylhydrazin schon in der Kälte. Verfasser hat nun gefunden, dafs beim Mischen von 1 Mol. Phenylhydrazin und 1 oder höchstens 2 Mol. Eisessig das Phenylhydrazinacetat, beim Mischen mit 3 Mol. Eisessig dagegen die Acetylverbindung entsteht. Letztere scheidet sich erst nach fünf bis sechs Tagen in Krystallen ab. Das von Just [2]) entdeckte *Formylphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H_2 . CHO$, erhält man am bequemsten durch Mischung

[1]) Ber. 27, 1521—1522. — [2]) Ber. 19, 1201; JB. f. 1886, S. 1085.

von 36,8 g 50proc. Ameisensäure (4 Mol.) mit 10,8 g Phenylhydrazin. Der entstandene gelbe Syrup erstarrt bei guter Kühlung innerhalb zwei Stunden. Die mit Aether gewaschenen Krystalle schmelzen bei 140° und ändern auch diesen Schmelzpunkt nicht nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und aus kaltem Alkohol. Von anderen Autoren wird der Schmelzp. zu 145° angegeben. *Kb.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von s-Formyl-β-phenylhydrazidobuttersäureester. D. R.-P. Nr. 74858[1]). — Man läfst auf Natriumformylphenylhydrazin β-Halogenbuttersäureester einwirken. Der entstehende *s-Formyl-β-phenylhydrazidobuttersäureester* ist ein in Säuren und Alkalien unlösliches und beim Destilliren sich zersetzendes Oel. Mit concentrirter Salzsäure auf 100° erhitzt, liefert dieser Ester das bei 84° schmelzende *Pyrazolidon.* *Sd.*

O. Widman. Ueber das α-Acetphenylhydrazid[2]). — Die asymmetrischen Phenylhydrazinderivate[3]) können aus dem leicht zugänglichen β-Acetylphenylhydrazin erhalten werden, wenn man zunächst eine Alkyl- oder Acidylgruppe einführt und dann die Acetgruppe durch Kochen mit verdünnten Säuren abspaltet. Seither versagte dieses Verfahren zur Erlangung des α-Acetphenylhydrazins. Verfasser hat indessen jetzt die Versuchsbedingungen aufgefunden, um den fraglichen Körper auch auf diesem Wege darzustellen. „20 g α-β-Diacetphenylhydrazid werden in zwei gleichen Portionen mit der zehnfachen Menge 10proc. Schwefelsäure etwa 30 Minuten im Wasserbade auf 70 bis 80° erwärmt. Die Lösung, welche stark nach Essigsäure riecht, wird abgekühlt und direct viermal mit Chloroform extrahirt. Hierbei löst sich eine beträchtliche Menge unangegriffene Diacetverbindung neben gebildetem β-Acetphenylhydrazid. Dann neutralisirt man die Säure zum gröfsten Theil mit starker Natronlauge und extrahirt wiederum viermal mit Chloroform. Bei dem Abdestilliren des Lösungsmittels bekommt man ein rothes Oel, das ziemlich leicht zu einem Krystallbrei erstarrt. Kalter Aether löst daraus viel Phenylhydrazin als rothes Oel und läfst die farblosen Krystalle ungelöst zurück. Nachdem die feste Substanz ein- bis zweimal aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt worden ist, stellt sie ganz reines *α-Acetphenylhydrazid*,

$$C_6H_5N<^{NH_2}_{COCH_3},$$

---

1) Patentbl. 15, 436. — 2) Ber. 27, 2964—2965. — 3) Ber. 26, 945; Ref. 816; JB. f. 1893, S. 1954.

dar.“ Die Ausbeute beträgt etwa 10 Proc. des angewendeten Diacetylderivates. Die Verbindung ist identisch mit der von v. Pechmann und Runge[1]) beschriebenen. Es zeigt, wie die anderen asymmetrischen Phenylhydrazide, α-Isobutyryl-, α-Cuminoyl-, α-Phenylglycinylphenylhydrazid, nicht die Bülow'sche Reaction, während die correspondirenden β-Acidyl- und α-β-Diacidylverbindungen durch Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure roth bis blauviolett gefärbt werden. Mittelst dieser Reaction können also die Monoacidylphenylhydrazide der α- und der β-Reihe unterschieden werden. Es bildet mit Benzaldehyd das bei 122° schmelzende *Benzyliden-α-acetphenylhydrazon*[2]) und beim Behandeln mit Kaliumcyanat und Essigsäure das bei 196° schmelzende *α-Acetphenylsemicarbazid*, das Verfasser schon früher durch Acetyliren des Phenylsemicarbazids erhalten hat. *Kb.*

Th. Curtius und G. M. Dedichen. Synthesen von Benzolhydrazinen mittelst Hydrazinhydrat[3]). — Nach v. Rothenburg[4]) wirken Halogenalkyle und Halogenbenzyle auf Hydrazinhydrat nicht substituirend ein, sondern es entstehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Verfasser haben nun versucht, aus den verschiedensten substituirten Benzolen und Hydrazinhydrat zu substituirten Hydrazinen zu gelangen, wobei sich die folgenden Resultate ergaben: *Einfach substituirte Benzole*, wie C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5J, $C_6H_5N_3$, $C_6H_5.NH_2$ oder C_6H_5CN, werden selbst bei höherer Temperatur unter Druck und bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen durch Hydrazinhydrat nicht verändert im Sinne der Gleichung: $C_6H_5J + 2NH_2.NH_2OH = N_2H_5J + C_6H_5NH.NH_2 + H_2O$. *Biderivate* des Benzols mit beliebiger Stellung der Substituenten, z. B. Halogennitrobenzole, Nitroaniline, Halogenaniline, scheinen nach den bisherigen zahlreichen Versuchen ebenfalls nicht mit Hydrazinhydrat zu reagiren. *Triderivate* des Benzols tauschen dagegen einen Substituenten gegen den Hydrazinrest aus, und zwar eignen sich hierfür besonders die Dinitrohalogenbenzole, wenn die Substituenten die Stellung 1:2:4 einnehmen. Ein *Tetraderivat* des Benzols, wie z. B. Pikrylchlorid, reagirt sogar sehr leicht mit Hydrazinhydrat. *Jodbenzol* und Hydrazinhydrat, in äquivalenten Mengen im geschlossenen Rohr fünf bis sechs Stunden in Gegenwart von Baryumoxyd auf 100, 130, 150, 180,

[1]) Ber. 27, 1694, s. auch diesen JB., S. 2255. — [2]) Schröder, Ber. 17, 2096; JB. f. 1884, S. 870. — [3]) J. pr. Chem. [2] 50, 241—274. — [4]) Ber. 26, 865; JB. f. 1893, S. 1938.

200 und 230° erhitzt, geben kein Phenylhydrazin, desgleichen auch die p-substituirten Biderivate des Benzols: Nitroanilin, Brom-, Chlor- und Jodanilin, Nitrojod- und Nitrobrombenzol. — *Diazobenzolimide und Hydrazinhydrat. p-Nitrodiazobenzolimid* [1]), dargestellt aus dem Diazoperbromid, $NO_2C_6H_4.N_2Br.Br_2$, durch Eintragen in wässeriges Ammoniak, wurde mit wenig Alkohol übergossen und langsam mit Hydrazinhydrat versetzt. Die Flüssigkeit kommt allmählich zum Sieden und es findet eine stürmische Gasentwickelung statt. Die Producte der Reaction sind Stickstoff, Ammoniak, Nitrobenzol und p-Nitroanilin. Das Hydrazin hat hier also merkwürdiger Weise reducirend eingewirkt.

$$3NO_2.C_6H_4.N_3 + 3N_2H_4.H_2O = 3C_6H_4.NO_2.NH_2 + 5N_2 + 2NH_3 + 3H_2O$$
$$NO_2.C_6H_4.N_3 + N_2H_4.H_2O = C_6H_5.NO_2 + 2N_2 + NH_3 + H_2O.$$

Diazobenzolimid [2]), dargestellt aus Phenylhydrazin, wird durch Hydrazin ausschliefslich nur im Sinne der Gleichung: $3C_6H_5N_3 + 3N_2H_4.H_2O = 3C_6H_5NH_2 + 5N_2 + 2NH_3 + H_2O$ zersetzt. Von Benzol wurden nur Spuren gefunden. *Benzazid* reagirt wie ein Säurechlorid unter Bildung von Benzhydrazid und Stickstoffdiammonium: $C_6H_5CO.N_3 + 2N_2H_4.H_2O = C_6H_5CO.NH.NH_2 + N_3.N_2H_5 + 2H_2O$. Das durch Diazotiren des Benzhydrazids entstandene Benzazid [3]) wurde in Alkohol gelöst und mit Hydrazinhydrat gemischt, wobei Erwärmung ohne Gasentwickelung eintrat. Nach kurzem, gelindem Erwärmen wird, wenn die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wenig Wasser zugefügt und das gefällte Hydrazid abfiltrirt. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure abdestillirt und als Natriumsalz gewogen. *Nitrile und Hydrazinhydrat. Dicyan* wird beim Einleiten in Hydrazinhydrat addirt unter Bildung von *Carbohydrazimin*:

$$\begin{matrix}CN\\ \cdot\\ CN\end{matrix} + 2N_2H_4H_2O = \begin{matrix}C\begin{matrix}\leqslant NH\\ \diagdown NH.NH_2\end{matrix}\\ C\begin{matrix}\diagup NH.NH_2\\ \leqslant NH\end{matrix}\end{matrix} + 2H_2O.$$

Das Product ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus 16proc. Alkohol in weifsen, flachen Nadeln. Es ist leicht zersetzlich, schon beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung. Bei 125 bis 128° wird es gelb, bei 140° orangegelb, bei 150 bis 160° roth, bei 195° rothbraun und ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Es verbindet sich leicht, schon beim Schütteln

[1]) JB. f. 1866, S. 456; Ber. 25, 3329; JB. f. 1892, S. 577. — [2]) Ber. 8, 1009; JB. f. 1875, S. 705. — [3]) Ber. 23, 3025; JB. f. 1890, S. 1097.

seiner wässerigen Lösung, mit Benzaldehyd zu *Benzalcarbohydrazimin*,

$$\begin{array}{l} C\!\!\lessgtr^{NH}_{NH \, . \, N:CH \, . \, C_6H_5} \\ | \\ C\!\!\lessgtr^{NH \, . \, N:CH \, . \, C_6H_5}_{NH,} \end{array}$$

das aus Alkohol in bronzefarbigen Blättchen krystallisirt und bei 218° schmilzt. *Acetonitril* reagirt weder in der Kälte, noch bei längerem Erwärmen mit Hydrazinhydrat. Erhitzt man indessen beide Substanzen im Rohr auf 150° während fünf bis sechs Stunden, so entsteht neben Ammoniak und Stickstoff das *Methylhydrazincarbimin*,

$$CH_3 \, . \, C\!\!\lessgtr^{NH}_{NH \, . \, NH} \, ^{HN}\!\!\gtrless C \, . \, CH_3,$$

in würfelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 197 bis 198°. Es condensirt sich nicht mit Aldehyden und liefert beim Kochen mit Alkali oder Säuren kein Hydrazin. Mit concentrirter Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohre erhitzt, bildet sich ein weifser Körper vom Schmelzp. 245°, dessen Acetylderivat bei 82° schmilzt. Beide Verbindungen wurden noch nicht näher untersucht. *Benzonitril* giebt beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohre neben Stickstoff und Ammoniak das *Phenylhydrazincarbimin*,

$$C_6H_5 \, . \, C\!\!\lessgtr^{NH}_{NH \, . \, NH} \, ^{HN}\!\!\gtrless C \, . \, C_6H_5,$$

das aus Alkohol in weifsen, glänzenden Blättern krystallisirt. Schmelzp. 250°. Mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Hydrazin abgespalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entweicht Ammoniak. *Tolunitril* wird nicht angegriffen. *1:2:4-Dinitrohalogenbenzole und Hydrazinhydrat.* Sowohl Chlor- als auch Bromdinitrobenzol reagiren mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2 \, . \, Br + 2N_2H_4 \, . \, H_2O = C_6H_3(NO_2)_2 \, . \, NH \, . \, NH_2 + N_2H_5Br + 2H_2O,$$

unter Bildung von *2.4.Dinitrophenylhydrazin*[1]). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen flachen Prismen von prachtvoller tiefvioletter Farbe, die bei 198° unter Gasentwickelung schmelzen. Gegen Säuren ist es sehr beständig. Von Salzen wurde das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* dargestellt, von denen das erstere schon in dem erwähnten Referat beschrieben ist; das letztere

[1]) Es sei an dieser Stelle auf das Referat S. 2269 über eine Untersuchung von Purgotti hingewiesen, welcher zu gleichen Resultaten gelangte, mit Ausnahme der Schmelzpunktstemperaturen einiger Verbindungen. (Referent.)

bildet im trockenen Zustande beständige, kleine, orangegelbe, perlmutterglänzende, harte Blättchen, die zwar in Wasser und Alkohol dissociiren, aber nicht in der Hitze. Schmelzp. 158 bis 160°. Durch Einwirkung von alkoholischem Natrium auf die alkoholische Lösung des Hydrazins wurde ein Natriumsalz erhalten, dessen Analyse annähernd auf die Formel, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2H_2Na$, hinweist. Schwefelkohlenstoff verändert das Dinitrophenylhydrazin nicht. Die *Acetverbindung* krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, feinen, seideglänzenden Nadeln, Schmelzp. 197 bis 198°. Die wässerige Lösung derselben kann als Indicator dienen, da die durch Alkali hervorgerufene Rothfärbung nach Zusatz von Säure scharf in hellgelb umschlägt. *Dinitrophenylnitrosohydrazin*, $C_6H_3(NO_2)_2 . N(NO) . NH_2$, scheidet sich als gelbe, blättrige Krystallmasse aus, wenn man die Lösung des Hydrazinderivates in alkoholischer Salzsäure unter Kühlung mit Natriumnitrit versetzt. Es schmilzt bei 72°, verpufft beim Erhitzen und zersetzt sich bald. Aus Aether krystallisirt es in dicken Prismen. Das schon von Nölting[1]) dargestellte *Dinitrodiazobenzolimid*,

$$(NO_2)_2 . C_6H_3 . N\langle {N \atop N} ,$$

erhält man am reinsten, wenn man die vorstehend erwähnte, aus Aether krystallisirte Nitrosoverbindung im Exsiccator liegen läfst, wobei sie unter Verlust von Wasser in das Imid übergeht. $(NO_2)_2 . C_6H_3 . NNO . NH_2 = H_2O + (NO_2)_2 . C_6H_3 . N_3$. Es ist ein hellgelbes Pulver, Schmelzp. 56°, und wird durch heifse Kalilauge in stickstoffwasserstoffsaures Kalium und Dinitrophenol zersetzt. Mit Aldehyden und Ketonen verbindet sich das Dinitrophenylhydrazin sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurden das *Benzal-*, Schmelzp. 235°, das *o-Oxybenzal-*, Schmelzp. 248°, das *Aceton-*, Schmelzp. 128°, und das *Acetessigesterderivat*, Schmelzp. 96°, hergestellt, deren Eigenschaften bereits in dem oben erwähnten Referat beschrieben sind. Behufs Synthese des Dinitrophenylhydrazins aus 1:2:4-Dinitroanilin wurde letzteres in Dinitrodiazobenzolnitrat verwandelt und dieses dann mit Zinnchlorür reducirt. Zur Trennung des Productes schüttelt man die frisch reducirte, concentrirte Lösung des Diazosalzes mit Aceton und zersetzt das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Condensationsproduct durch Eindampfen mit Salzsäure. Das auf diese Weise erhaltene Dinitrophenylhydrazin ist mit dem aus Hydrazinhydrat

[1]) Ber. 25, 3340; JB. f. 1892, S. 577.

erhältlichen vollkommen identisch. Das *Dinitrodiazobenzolnitrat* stellt in frischem Zustande glänzende, gelblichweifse Blättchen dar, die sich aber an der Luft braun färben. In trockenem Zustande läfst es sich längere Zeit aufbewahren. Beim Erhitzen oder durch Stofs explodiren die Krystalle unter bedeutender Detonation. Die alkoholische Lösung zersetzt sich. Beim Eingiefsen der kalten, wässerigen Diazolösung in alkalische Resorcinlösung wird das *1.2.4-Dinitrobenzolazoresorcin* als mikrokrystallines, dunkelrothbraunes Pulver mit grünem Oberflächenglanz erhalten, das sich in Alkalien mit tief purpurrother Farbe auflöst und Wolle und Seide goldigbraun färbt. *1:2:4:6-Trinitrophenylhydrazin* wird analog dem Dinitroderivat erhalten aus Pikrylchlorid und Hydrazinhydrat. Das Rohproduct scheidet sich in kleinen, blauen, metallglänzenden Blättchen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gehen die stahlblauen Krystalle in rothbraune mit schwachbläulichem Oberflächenglanz über und der Schmelzpunkt steigt von 175 auf 186°. Es verpufft beim Erhitzen unter Abgabe gelber Dämpfe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden und durch Alkalien wird es leicht verändert. In Alkali löst es sich mit tiefblauer Farbe. Das durch längeres Kochen mit Acetanhydrid erhältliche *Acetylderivat* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, grüngelben Prismen. Schmelzp. 223°. Analog dem Dinitroderivat condensirt sich das Trinitrophenylhydrazin in heifser, alkoholischer Lösung leicht mit Aldehyden und Ketonen. *Benzaltrinitrophenylhydrazin* krystallisirt aus Aceton oder Eisessig in orangefarbigen Nadeln. Schmelzp. 267°. *Acetontrinitrophenylhydrazin* bildet braune Nadeln, Schmelzp. 125°, unter Zersetzung. Durch Säuren schwer, durch Alkalien leicht zerlegbar. Mit Acetessigester konnte keine Verbindung erhalten werden. *Kb.*

A. Purgotti. Einwirkung von Pikrylchlorid auf Hydrazinhydrat[1]). — Zu einer Lösung von 3,36 g Aetzkali in gewöhnlichem Alkohol setzt man unter Erwärmen allmählich 3,9 g *Hydrazinsulfat*, erwärmt noch einige Minuten und setzt dann eine siedende alkoholische Lösung von 4,92 g *Pikrylchlorid* zu. Das gesammte Volumen des Alkohols soll 200 ccm nicht übersteigen. Nach etwa zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade wird heifs vom Kaliumsulfat abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten ein braunes krystallinisches Pulver ab, welches mit Aether gewaschen und dann wiederholt aus Essigäther umkrystallisirt

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 112—116.

wird. Das so erhaltene *Trinitrophenylhydrazin* oder *Pikrylhydrazin*, $C_6H_2(NO_2)_3NH.NH_2$, bildet glänzende, braune Krystalle, welche bei 173° unter starker Gasentwickelung schmelzen und wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. Es ist wenig löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther, am leichtesten löst es sich in Essigäther. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung, bildet keine Salze und giebt, in 50proc. Essigsäure gelöst, mit Aldehyd einen Niederschlag von goldgelben, bei 252° schmelzenden Nädelchen. Vertheilt man das Pikrylhydrazin in Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, so färbt es Wolle und Seide direct. Die Färbung ist lichtecht und in der Kälte seifenecht. *Se.*

Attilio Purgotti. I. Ueber 2,4-Dinitrophenylhydrazin und über Pikrylhydrazin und ihre Derivate. II. Einwirkung des Hydrazinhydrates auf Chloranil [1]). — Die vor kurzer Zeit [2]) mitgetheilte Untersuchung über die Einwirkung des Pikrylchlorids auf Hydrazinhydrat hat Verfasser auch auf die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Hydrazinhydrat ausgedehnt und beschreibt nun beider Derivate. *2,4-Dinitrophenylhydrazin* entsteht aus 2 Mol. m-Dinitrochlorbenzol und 3 Mol. Hydrazinhydrat. Der Verlauf der Reaction ist derselbe wie bei Pikrylhydrazin, $3NH_2.NH_2.OH_2 + 2C_6H_3(NO_2)_2Cl = 2C_6H_3(NO_2)_2.NH.NH_2 + N_2H_4.2HCl + 3H_2O$. 7,8 g Hydrazinsulfat, in 20 ccm Wasser gelöst, wurden mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt, hierauf wurde mit 160 ccm Alkohol das Natriumsulfat gefällt und dann zum Filtrat 8,8 g in 60 ccm Alkohol gelöstes Dinitrochlorbenzol gegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade färbte sie sich roth und nach kurzer Zeit schieden sich rothe Kryställchen ab. Nach drei Stunden wurden die Krystalle abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Dinitrophenylhydrazin bildet nach mehrmaligem Krystallisiren aus Alkohol sowohl Prismen, als auch fluorescirende Lamellen, die bei durchfallendem Lichte gelborange, bei auffallendem Lichte roth erscheinen. Schmelzp. 194°. Es verpufft, auf dem Platinbleche erhitzt, schwach nach vorausgegangenem Schmelzen. In kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure wenig löslich, in heifsem Alkohol leichter und in Essigester sowie heifser, concentrirter Essigsäure sehr leicht löslich. Verdünnte Kali- und Natronlauge nehmen wenig davon auf, die schwach gelb gefärbte Lösung erleidet beim Erhitzen Zersetzung unter Gasentwickelung, die Flüssigkeit trübt sich da-

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 554—584. — [2]) Siehe das vorangehende Ref.

bei und färbt sich grünlich. Mit concentrirter Natronlauge zersetzt es sich leicht, selbst in der Kälte. Ammoniak wirkt weniger energisch. Es reducirt in der Wärme rasch Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung, während es Quecksilberoxyd unverändert läfst. In Salzsäure sowie verdünnter Schwefelsäure löst es sich, aber Wasser fällt aus der Lösung die freie Base wieder aus. Mit Aldehyden und Ketonen verbindet es sich leicht und zeigt überhaupt die charakteristischen Reactionen der primären Hydrazine. Behufs Ermittelung der Stellung der Substituenten wurde die Hydrazingruppe durch einstündiges Kochen mit der molekularen Menge verdünnter Natronlauge durch die Hydroxylgruppe ersetzt, wobei m-Dinitrophenol ($OH . NO_2 . NO_2 = 1 . 2 . 4$), Schmelzp. 113 bis 114°, entstand. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3 . (NO_2)_2 . NH . NH_2 . HCl$, bildet sich beim Lösen der Base in warmer, concentrirter Salzsäure, beim Abkühlen krystallisiren blafsgelbe Nadeln, die sehr leicht in warmer, verdünnter Salzsäure, wenig in kalter Säure löslich sind. Wasser und Alkohol zersetzen das Salz unter Abscheidung der freien Base. Bei 110° oder selbst beim Liegen an der Luft verliert es einen Theil, bei höherer Temperatur alle Salzsäure und schmilzt dann bei 194°. Im geschlossenen Röhrchen schmilzt es bei 157°. In trockenen Gefäfsen ist es haltbar. *Acetyl-2,4-dinitrophenylhydrazin*, $C_6H_3(NO_2)_2 . N_2H_2 . COCH_3$, bildet sich beim Erwärmen der Base mit Eisessig und scheidet sich aus der rothbraun gefärbten Flüssigkeit in Form eines gelben Pulvers ab. Aus Alkohol krystallisirt es in dünnen, gelben, seideglänzenden Nadeln, die einen starken Pleochroismus von dunkelgrün bis gelb zeigen. Schmelzp. 193 bis 194°. In Aether, Benzol, Chloroform wenig, in Essigsäure, Alkohol, Essigester leicht löslich. *Oxaldinitrodiphenylhydrazin*:

$$\begin{array}{l} CO . N_2H_2 . C_6H_3(NO_2)_2 \\ \quad\cdot \\ CO . N_2H_2 . C_6H_3(NO_2)_2 \end{array}$$

entsteht bei directem Erhitzen der Base mit überschüssigem Oxaläther auf dem Wasserbade. Die zähflüssige, braune Masse wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, das aus heifsem Alkohol in kleinen, gelben Krystallen ausfällt und bei 292° schmilzt. In allen Lösungsmitteln schwer löslich. *2.4-Dinitrodiphenylsulfosemicarbazid*:

$$CS{<}\begin{array}{l} NH . C_6H_5 \\ N_2H_2 . C_6H_3(NO_2)_2 \end{array},$$

bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen von Phenylsenföl mit der Base in alkoholischer Lösung. Der nach dem Verdampfen

des Lösungsmittels verbleibende Rückstand krystallisirt aus Alkohol in kleinen, tafelförmigen, stark glänzenden, gelben Krystallen. Schmelzp. 186°. In Chloroform, Benzol, Aether wenig, in kochendem Alkohol leicht, in Essigester sehr leicht löslich. *Dinitrophenylazoimid* [1]:

$$C_6H_3(NO_2)_2 . N\langle {N \atop N},$$

wird erhalten, wenn man die Base in verdünnter Schwefelsäure löst, bis 0° abkühlt und nun eine Lösung der berechneten Menge Kaliumnitrit zugiebt. Die klare Flüssigkeit trübt sich sofort und nach beendeter Reaction schwimmt auf der Flüssigkeit eine weiche, gelbliche Masse. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Masse fest und aus der trüben Flüssigkeit scheidet sich die Substanz krystallinisch ab. Zur Reinigung löst man in kaltem Alkohol und verdünnt mit Wasser, es fallen dann feine, lichtgelbe Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt das Azoimid bei 57 bis 58°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Kocht man die Substanz einige Zeit mit alkoholischem Kali, verdampft darauf den gröfsten Theil des Alkohols, säuert dann mit Essigsäure an und destillirt, so erhält man im Destillate Stickstoffwasserstoffsäure. Das Destillat giebt mit Silbernitrat eine Fällung, die mit grünlicher Flamme stark explodirt. Die Condensationsproducte des Dinitrophenylhydrazins mit Aldehyden und Ketonen entstehen sehr leicht, wenn man das Hydrazin in verdünnter Schwefelsäure löst und mit dem Keton oder Aldehyd mischt; sie sind krystallinisch, gefärbt, in Natronlauge löslich und in Wasser fast unlöslich. *Formaldinitrophenylhydrazon* (Methan . 2,4-dinitrophenylhydrazon), $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . N : CH_2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Krystallen. Schmelzp. 155°. *Aethylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . N : CH . CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp. 147°. *Benzylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . N : CH . C_6H_5$, krystallisirt aus Essigester in kleinen, lichtorangen Nädelchen. Schmelzp. 203°. *o-Oxybenzylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2 . NH . N : CH . C_6H_4 . OH$, erhältlich mit Salicylaldehyd, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nädelchen, aus Essigsäure in rothen Täfelchen. Schmelzp. 237°. *p-Oxybenzylidendinitrophenylhydrazon*, erhältlich mit p-Oxybenzaldehyd, fällt aus Wasser amorph, rothbraun aus. Nur in Essigsäure und Essigester leidlich löslich. Schmelzp.

[1] Ber. 25, 3339; JB. f. 1892, S. 577.

157°. *o-Nitrobenzylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$, wird als gelber Niederschlag erhalten und ist wenig löslich. Schmelzp. 192°. *m-Nitrobenzylidendinitrophenylhydrazon* wird als gelb bis orange gefärbter, schwer löslicher Niederschlag erhalten. Schmelzp. 268°. *Cinnamylidendinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$, fällt aus der warmen und verdünnten essigsauren Lösung des Hydrazins und des Aldehyds als purpurrother Niederschlag, der aus Benzol oder Essigester in kleinen, rothen Nadeln krystallisirt. *Furfur-2,4-dinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:CH.C_4H_3O$, fällt als purpurrother Niederschlag, der aus Essigsäure in rothen Täfelchen krystallisirt. Schmelzp. 202°. *Acetondinitrophenylhydrazon*, Propandinitrophenylhydrazon, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C(CH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, gelben, glänzenden Täfelchen, Schmelzp. 118°. Leicht löslich. *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetessigesters*:

$$C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C<^{CH_3}_{CH_2.COOC_2H_5},$$

erhält man durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der Lösung des Hydrazins in überschüssigem Acetessigester. Aus der dunkelgelb und syrupartig gewordenen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Aether das Product als gelbes Pulver aus, das aus Alkohol in gelben Nädelchen krystallisirt. Schmelzp. 95°. Durch Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung in ihre Componenten gespalten. *Benzophenondinitrophenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)_2NH.N:C(C_6H_5)_2$, bildet orange Nädelchen. Schmelzp. 229°. *Benzildinitrophenylhydrazon*:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(NO_2)_2.NH.N:C.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad COC_6H_5. \end{array}$$

Es wurde stets nur das Monohydrazon erhalten, das sich aus Essigester in orangefarbenen, kleinen Kryställchen ausscheidet. Schmelzp. 183 bis 184°. — *Pikrylhydrazin und seine Derivate*. Das genannte Hydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH_2$, wurde analog dem Dinitrophenylhydrazin dargestellt. Es zersetzt sich mit Natronlauge beim Kochen in Pikrat und bildet keine Salze. Das einzige Lösungsmittel ist Essigester. *Acetylpikrylhydrazin* entsteht bei dreistündigem Kochen des Hydrazins mit Eisessig und krystallisirt aus Alkohol in strohgelben Nadeln. Schmelzp. 210°. In heifsem Wasser und Benzol etwas löslich. *Oxaldipikrylhydrazin* bildet sich bei einstündigem Kochen von Oxaläther und Pikrylhydrazin in einer Lösung von Essigester. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand krystallisirt aus Alkohol

in schwach gelben Nadeln. Schmelzp. 175°. Zur Darstellung des *Pikrylazoimids* löst man das Pikrylhydrazin in concentrirter Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen, kühlt bis 0° ab, leitet salpetrige Säure ein und gieſst das Product nach einiger Zeit in Eiswasser. Die ausgeschiedene, halbfeste Masse löst man öfters in Alkohol und fällt mit Wasser. Auf diese Weise erhält man das Azoimid in lichtgelben Nadeln, die sich nach einiger Zeit dunkelgelb färben. Schmelzp. ungefähr 70°. Sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester, wenig in Chloroform löslich. Durch alkoholisches Kali wird es zu Kaliumazoimid verseift. Mit Aldehyden und Ketonen vereinigt sich das Pikrylhydrazin sehr leicht zu verschieden gefärbten Verbindungen, die in Natronlauge mit verschiedener Farbe von Dunkelroth bis Orange löslich sind. Diese Condensationsproducte entstehen, wenn man der kochenden Lösung des Hydrazins in 50 proc. Essigsäure den Aldehyd zugiebt. *Aethylidenpikrylhydrazon*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.N:CH.CH_3$, bleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurück und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, kastanienbraunen Blättchen. Schmelzp. 119 bis 120°. *Benzylidenpikrylhydrazon* krystallisirt aus Essigsäure in gelben, kleinen Nadeln, Schmelzp. 248° unter Zersetzung. In Natronlauge mit rother Farbe löslich. *o-Nitrobenzylidenpikrylhydrazon* krystallisirt aus Essigsäure in ganz kleinen, gelben Krystallen. Schmelzp. 215°. *m-Nitrobenzylidenpikrylhydrazon* krystallisirt aus Essigsäure in kleinen, citronengelben Nädelchen. Schmelzp. 250 bis 251°. *o-Oxybenzylidenpikrylhydrazon* krystallisirt in kleinen, orangegelben Krystallen. Schmelzp. 275° unter Zersetzung. *p-Oxybenzylidenpikrylhydrazon* scheidet sich aus concentrirter Essigsäure in Form eines blaſsrothen, krystallinischen Pulvers aus. Schmelzp. 284°. *Cinnamylidenpikrylhydrazon* krystallisirt aus Essigsäure in dunkelpurpurrothen Krystallen. Schmelzp. 200°. *Furfurpikrylhydrazon* krystallisirt aus Essigsäure in kleinen, rothen, fluorescirenden Krystallen. Schmelzp. 230°. *Acetonpikrylhydrazon* krystallisirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp. 125°. *Acetessigesterpikrylhydrazon* krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nädelchen. Schmelzp. 115°. II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloranil. Hydrazin wirkt auf Chloranil nicht wie Ammoniak ein; sondern die Reaction verläuft wegen der oxydirenden Wirkung des Chloranils und der reducirenden Wirkung des Hydrazins anders. Beide Substanzen reagiren in der Wärme heftig unter Stickstoffentwickelung. Das Chloranil geht dabei in *Tetrachlorhydrochinon* über, das sich mit dem überschüssigen Hydrazin zu der Verbindung $C_6Cl_4(OH)_2.(NH_2.NH_2)_2$ vereinigt. Die letztere Verbindung scheidet sich, wenn

man zur 50 bis 60° warmen, alkoholischen Lösung des Hydrazinhydrates das Chloranil im Verhältnifs 1 : 3 Hydrat zusetzt und kurze Zeit kocht, in rosa gefärbten Nädelchen ab. Schmelzp. 183° unter steter Gasentwickelung. In Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether, Chloroform, Benzol, Essigester unlöslich. Durch öfteres Umkrystallisiren wird sie in weifsen Nadeln erhalten. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn die alkoholische Lösung des Tetrachlorhydrochinons mit der des Hydrazinhydrates im Verhältnifs 1 : 2 einige Minuten gekocht wird. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder schon beim längeren Kochen ihrer Lösung geht sie in Tetrachlorhydrochinon über. *Kb.*

H. v. Pechmann und L. Seeberger. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf s-Benzoylphenylhydrazin [1]). — Beim Erhitzen von s-Benzoylphenylhydrazin mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid im Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung erhält man das Imidchlorid des Benzoylphenylhydrazins [2]) und verschiedene Nebenproducte, die gröfstentheils als *benzoylirte Hydrazide der Phosphorsäure* erkannt wurden. Wahrscheinlich entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5CCl:N.N<^{C_6H_5}_{POCl_2} + 2\,HCl,$$

ein substituirtes Amidchlorid der Phosphorsäure, das indessen nicht isolirt werden konnte. Mit heifsem Aether entzieht man dem syrupförmigen, häufig dunkel gefärbten Reactionsproducte das Chlorid, wobei etwas Phosphorpentachlorid und Dibenzoylphenylhydrazin zurückbleiben. Die ätherische Lösung liefert einerseits durch Zersetzung mit Wasser das s-Benzoylphenylhydrazin zurück, während andererseits aus ihr theils durch längeres Stehenlassen, theils durch Einwirkung von Alkohol wenigstens sechs durch Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Verbindungen gewonnen werden können. 1. *Chloromethylbenzenphenylhydrazon*, $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$, entsteht beim Eingiefsen der ätherischen Lösung des Phosphorsäurehydrazidchlorids in überschüssigen Holzgeist oder besser in mit etwas Aether verdünntes Phenol:

$$C_6H_5CCl:N.N<^{C_6H_5}_{POCl_2} + 3\,C_6H_5OH = C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5 + (C_6H_5)_3PO_4 + 2\,HCl.$$

Behufs Gewinnung des *Imidchlorides* läfst man die erhaltene Flüssigkeit verdunsten und extrahirt den Rückstand mit wenig heifsem Holzgeist, welcher das Imidchlorid zurückläfst, aber das

[1]) Ber. 27, 2121—2125. — [2]) Vgl. das Ref.: H. v. Pechmann, Ueber die Bildungsweisen der Formazylverbindungen. S. 2248.

Triphenylphosphat und eine gleichzeitig entstandene Lactonsäure (2.) löst. Das Imidchlorid schmilzt bei 131°, ist unlöslich in Natronlauge und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid eine blaugrüne Farbreaction. Besonders charakteristisch ist die Bildung rother Krystallnadeln von Formazylbenzol, wenn man es mit Phenylhydrazinlösung zusammenbringt (vgl. das oben citirte Referat). Das *Triphenylphosphat* erhält man aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser und Natronlauge als rothes, bald erstarrendes Oel, das aus Essigäther-Ligroin in glänzenden Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 45°. 2. Das *Lacton der s-Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure:*

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\quad O \text{——} POOH, \end{array}$$

erhält man durch Zutropfen der berechneten Menge (3 Mol.) Methylalkohol in die ätherische Lösung des Phosphorsäurehydrazidchlorides unter Kühlung, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei glänzender Nadeln erstarrt. Das gleichzeitig entstehende Imidchlorid bleibt in der Lösung. Es krystallisirt aus Holzgeist in seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Schmelzp. 161°. In Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid langsam blau. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht (Unterschied von s-Benzoylphenylhydrazin, Analogie mit Dibenzoylphenylhydrazin). Kochende Alkalien und Säuren spalten das Lacton in Phosphorsäure und s-Benzoylphenylhydrazin. Während das Lacton von Natronlauge leicht aufgenommen wird, ist der durch Kali und Jodäthyl daraus erhältliche neutrale Körper in Lauge unlöslich. 3. *s-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure*, $(C_6H_5CO . NH . N . C_6H_5)_2 . POOH$, kann aus den Mutterlaugen des Lactons (2.) gewonnen werden; oder man trägt das aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Benzoylphenylhydrazin hervorgegangene Rohproduct direct in überschüssigen abgekühlten Holzgeist ein. Beim Verdunsten krystallisirt zuerst Imidchlorid (1.), dann etwas Lacton (2.) aus, während in den letzten Mutterlaugen der neue Körper enthalten ist. Derselbe wird mit Natronlauge aufgenommen, durch Essigsäure wieder gefällt und schliefslich aus Holzgeist umkrystallisirt. Die Säure bildet glasglänzende Prismen oder verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 131 bis 132° und löst sich in Natronlauge. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett. Die Lösung in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd schon in der Kälte. Heifse, concentrirte Salzsäure spaltet

die Säure in Phosphorsäure und Benzoylphenylhydrazin. 4. Das *Lacton der s-Disbenzoylphenylhydrazidophosphorsäure*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NH.N(C_6H_5)\diagdown \\ C_6H_5C:N.N(C_6H_5)-PO, \\ \quad O\text{———————}\diagup \end{array}$$

krystallisirt aus der stark concentrirten, ätherischen Lösung des Phosphorsäurehydrazidchlorids nach mehrtägigem Stehen in der Kälte in büschelförmigen Nadeln aus. Es krystallisirt aus Alkohol in schwer löslichen, kleinen Prismen vom Schmelzp. 164,5° und ist in Natronlauge unlöslich. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid langsam roth gefärbt. Die Lösung des Lactons in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd nicht. Eisessig spaltet es beim Kochen in Phosphorsäure und Benzoylphenylhydrazin. 5. Erhitzt man Benzoylphenylhydrazin und Phosphorpentachlorid einige Stunden und extrahirt das Product mit Aether, so scheiden sich aus dem concentrirten ätherischen Auszuge Krystallkrusten ab, die nach dem Waschen mit Alkohol aus Chloroform und Alkohol umkrystallisirt werden. Nach der Analyse ist diese Verbindung ähnlich dem Lacton (4.) zusammengesetzt. Schmelzp. 220°. Dieselbe ist in Natronlauge unlöslich. Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid allmählich roth gefärbt. Quecksilberoxyd wird nicht verändert. *Kb.*

J. Roos in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Condensationsproducten aus as-alkylsubstituirten Phenylhydrazinen und Salicylaldehyd. D. R.-P. Nr. 74691 [1]). — Wie as-Methylphenylhydrazin [2]) können auch as-Aethyl-, as-Iropropyl-, as-Isobutyl-, as-Amyl- oder as-Benzylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd condensirt werden. — Nach einem Zusatzpatente Nr. 76248 [3]) kann in dem vorstehenden Verfahren der Salicylaldehyd auch durch o-Oxybenzalchlorid, -bromid oder -jodid ersetzt werden. *Sd.*

J. Klieeisen. Ueber die Thionylverbindungen substituirter Phenylhydrazine und der Hydrazinbenzoësäuren [4]). — In derselben Weise wie die aromatischen Hydrazine [5]) reagiren mit Thionylanilin die Halogen- und Nitroderivate der aromatischen Hydrazine und die Hydrazinbenzoësäuren unter Bildung von Thionylhydrazonen. Die Reaction geht vor sich beim Schütteln der wässerigen oder alkoholischen Lösung des essigsauren Hydrazins mit Thionyl-

[1]) Patentbl. 15, 378. — [2]) Daselbst 14, 504; D. R.-P. Nr. 68176. — [3]) Patentbl. 15, 680. — [4]) Ber. 27, 2549—2556. — [5]) JB. f. 1889, S. 1283; f. 1890, S. 1102; f. 1892, S. 1403.

anilin. *m-Nitrothionylphenylhydrazon*, $NO_2.C_6H_4.NH.N:SO$, krystallisirt aus Benzol in feinen, verfilzten, hellgelben Nädelchen. Schmelzp. 185°. In Benzol und heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Aether, Ligroin schwer löslich. Wasser zersetzt es beim Kochen nicht, Natronlauge verändert es wie alle Thionylhydrazone, wobei es sich zunächst mit gelber Farbe löst; aber nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein unter Abscheidung von Nitrophenylhydrazin. In heifser Sodalösung löst es sich mit rother Farbe, wahrscheinlich entsteht dabei das Natriumsalz, $NO_2.C_6H_4.N.NaN:SO$. Bei der Behandlung des in Aether suspendirten Hydrazons mit einer ätherischen Bromlösung bildet sich das von Griefs[1]) dargestellte m-Nitrodiazobenzolperbromid, $NO_2.C_6H_4.N:N.Br_3$. Thionylchlorid verändert bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrazon nicht; aber beim Erwärmen löst es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu einer klaren, dunkelgelben Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Aether m-Nitrodiazobenzolchlorid abscheidet. *o-Nitrothionylphenylhydrazon*, $NO_2.C_6H_4NH.N:SO$, aus o-Nitrophenylhydrazin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Blättchen. Schmelzp. 128°. Mit Brom oder Thionylchlorid wurden keine Diazoverbindungen erhalten. Die Reductionsversuche führten ebenso wenig wie bei der vorausgehenden Verbindung zu greifbaren Resultaten. Gelegentlich dieser Versuche wurde auch das *phosphorigsaure o-Nitrophenylhydrazin* erhalten, das aus Alkohol in grofsen, kanariengelben Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 160°. *p-Chlorthionylphenylhydrazon*, $Cl.C_6H_4.NH.N:SO$, krystallisirt aus Alkohol in grünlichgelben, feinen Nadeln. Schmelzp. 159°. Durch Behandlung mit Brom gelangt man zum p-Chlordiazobenzolperbromid und durch Erhitzen mit Thionylchlorid zum p-Chlordiazobenzolchlorid. *p-Bromthionylphenylhydrazon*, $Br.C_6H_4.NH.N:SO$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, verfilzten, sattgelben Nädelchen, Schmelzp. 168°. Durch Behandlung mit Brom erhält man p-Bromdiazobenzolperbromid und durch Einwirkung von Thionylchlorid p-Bromdiazobenzolchlorid. *Dibromthionylphenylhydrazon*, $Br_2.C_6H_3.NH.N:SO$, erhält man aus dem Dibromphenylhydrazin, das durch Bromiren von Acetphenylhydrazin dargestellt wird. Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelb gefärbten Nädelchen. Schmelzp. 99°. Bei schwachem Erwärmen sublimirt es leicht. Durch Behandlung mit Brom entsteht Dibromdiazobenzolperbromid. Thionylchlorid und Phosphortrichlorid wirken nicht ein. *p-Brom-o-nitrothionylphenylhydrazon*

[1]) JB. f. 1866, S. 456.

krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben Warzen. Schmelzp. 157°. Durch Behandlung mit Brom und mit Thionylchlorid erhält man die entsprechenden, leicht veränderlichen Diazoverbindungen. Aus den Untersuchungen von Michaelis und Siebert[1]) ist zu entnehmen, dafs in die Amidobenzoësäure sich das Thionyl nicht einführen läfst, wohl aber in die Amidobenzoësäureester. Noch leichter gelingt dies bei den stärker basischen Hydrazinbenzoësäuren. *Benzoësäure-m-thionylhydrazon*, $COOH.C_6H_4.NH.N:SO$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, glänzenden Blättchen. Schmelzp. 241°. Beim Erhitzen im Reagircylinder zersetzt es sich explosionsartig. Natronlauge spaltet es in Hydrazinbenzoësäure und schweflige Säure. Mit Brom bezw. Thionylchlorid entsteht das Diazobenzoësäureperbromid bezw. das Diazochlorid. *Benzoësäure-p-thionylhydrazon* wird in kleinen, gelblichen Krystallen erhalten. Schmelzp. 258°. In seinem Verhalten gegen Brom, Thionylchlorid und Alkali dem m-Isomeren analog. *Benzoësäure-o-thionylhydrazon* krystallisirt aus wässerigem Alkohol in zarten, langen, blafsgelben Nadeln. Schmelzp. 152°. Im Oelbade langsam erhitzt, zersetzt es sich bei 155° unter Abgabe von Schwefeldioxyd und unter Bildung von *Hydrazinbenzoësäureanhydrid*:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\NH.N:SO\end{matrix}\right. = SO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH.NH.\end{matrix}\right.$$

Salze konnten aus diesen Benzoësäurethionylhydrazonen nicht dargestellt werden. *Kb.*

W. Wislicenus. Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalmalonsäureester[2]). — Nachdem Verfasser beobachtet hatte[3]), dafs Benzylidendiketohydrinden durch überschüssiges Phenylhydrazin nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:CH.C_6H_5 + 3C_6H_5NH.NH_2$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:N_2H.C_6H_5\\ \\C:N_2H.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle CH_2 + C_6H_5CH:N_2H.C_6H_5 + 2H_2O$$

gespalten wird, und dafs ein anderes Condensationsproduct des Diketohydrindens von analoger Constitution, das Anhydrobisdiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:C<\begin{matrix}C_6H_4\\C\ H_2\end{matrix}>CO$, in derselben Weise glatt eine Spaltung erleidet, wurde diese Reaction auch an einem einfachen Körper, dem Benzalmalonsäureester, geprüft. In der That

[1]) Ann. Chem. 274, 247; JB. f. 1893, S. 995. — [2]) Ann. Chem. 279, 23—26. — [3]) Daselbst, 277, 364; JB. f. 1893, S. 1474.

wird dieser Ester ebenfalls zerlegt und zwar in Benzylidenphenylhydrazon und Malonsäureester, wenn man 5 g Benzalmalonsäureester mit 2,2 g Phenylhydrazin und 15 g Alkohol eine Stunde am Kühler erwärmt. $C_6H_5CH:C.(COOC_2H_5)_2 + C_6H_5NH.NH_2 = C_6H_5CH:N_2HC_6H_5 + CH_2(COOC_2H_5)_2$. Um nun den Einfluſs, den eventuell die benachbarten Carboxäthylgruppen auf die Spaltung an der doppelten Bindung ausüben könnten, festzustellen, wurde auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf *Dicarbintetracarbonsäureester*, $(C_2H_5OOC)_2C:C(COOC_2H_5)_2$, untersucht, wobei indessen nicht eine Spaltung analog derjenigen des Benzalmalonsäureesters eintrat, sondern ein Theil des Esters wurde in das *Hydrazid* [1]) verwandelt und der andere Theil zu Acetylentetracarbonsäureester, Schmelzp. 76 bis 77°, reducirt. *Kb.*

Th. Vahle. Ueber einige Derivate des α-Diphenylsemicarbazides und des α-Diphenylsulfosemicarbazides [2]). — Durch 12- bis 14stündiges Erhitzen molekularer Mengen von Benzylidenphenylhydrazon und Phenylsenföl im geschlossenen Rohre auf 175 bis 180° entsteht *Benzylidenhydrazondiphenylsulfosemicarbazid*, $CS(-NHC_6H_5, -NC_6H_5-N=CH-C_6H_5)$, welches schwach gelb gefärbte, bei 182° schmelzende, in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Eisessig schwerer, in verdünnter Natronlauge und auch in concentrirter Salzsäure nicht lösliche Nadeln bildet, Fehling'sche Lösung erst in der Hitze reducirt und aus ammoniakalischer Silberlösung in der Hitze Schwefelsilber abscheidet. Das in analoger Weise durch 20- bis 24stündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit Acetonphenylhydrazon im Wasserbade gewonnene *Acetonderivat des α-Diphenylsulfosemicarbazides*, $CS(-NHC_6H_5, -NC_6H_5N=C[CH_3]_2)$, krystallisirt in weiſsen, dicken, bei 160° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht löslichen Nadeln, wirkt auf Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme ein, scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme Schwefelsilber ab, wird von verdünnter Natronlauge nicht angegriffen, dagegen von concentrirter Salzsäure in der Wärme ziemlich leicht gelöst, aus welcher Lösung durch Wasser, resp. Alkali die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt wird. *Acetyl-α-diphenylsemicarbazid*, $CO(-NHC_6H_5, -NC_6H_5NHC_2H_3O)$, durch vorsichtiges Erhitzen von Acetylphenylhydrazid mit Phenylisocyanat dargestellt, bildet kleine, weiſse, bei 175 bis 176° schmelzende, in Alkohol, heiſsem Benzol und Chloroform leicht, in Aether schwer und in

---

[1]) Ruhemann, Ber. 26, 2357; JB. f. 1893, S. 751. — [2]) Ber. 27, 1513—1519.

Petroläther nicht lösliche Nadeln und reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Wärme. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid im Ueberschufs auf das aus Phenylhydrazin und Phenylisocyanat dargestellte Diphenylsemicarbazid, $C_6H_5NH-NH-CONHC_6H_5$, erhält man nicht die obige Verbindung, sondern das bei 183° schmelzende *Monoacetyl-β-diphenylsemicarbazid* CO ($-NHC_6H_5$, $-NH-NC_6H_5C_2H_3O$). Das durch 12- bis 14 stündiges Erhitzen von Acetylphenylhydrazid mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohre auf 175 bis 180° erhaltene *Acetyl-α-diphenylsulfosemicarbazid*, CS($-NHC_6H_5$, $-NC_6H_5NHC_2H_3O$), krystallisirt in schwach gelb gefärbten, bei 131 bis 132° schmelzenden, in verdünnter Natronlauge unlöslichen Nadeln. Das nach den Angaben von F. Just[1]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Formamid im Oelbade auf 130° gewonnene Formylphenylhydrazid liefert beim Behandeln mit Phenylisocyanat das in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirende und bei 171 bis 172° schmelzende *Formyl-α-diphenylsemicarbazid*, CO($-NHC_6H_5$, $-NC_6H_5NHCOH$). In analoger Weise wird durch Erhitzen von Formylphenylhydrazid mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohre auf 180° *Formyl-α-diphenylsulfosemicarbazid*, CS($-NHC_6H_5$, $-NC_6H_5NHCOH$), in weifsen, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das zuerst von Michaelis und Schmidt[2]) durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Natriumphenylhydrazin dargestellte *Butyrylphenylhydrazid*, dessen Schmelzpunkt von ihnen bei 113 bis 114° gefunden wurde, wird leichter durch allmählichen Zusatz von 1 Mol. Butyrylchlorid zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin gewonnen und bildet perlmutterglänzende, bei 103 bis 104° schmelzende Blättchen. Beim Behandeln mit Phenylisocyanat geht es in das kleine, bei 155° schmelzende Nadeln darstellende *Butyryl-α-diphenylsemicarbazid*, CO(NHC_6H_5, $-NC_6H_5NHCOC_3H_7$), über, und beim Behandeln mit Phenylsenföl liefert es das bei 117 bis 118° schmelzende *Butyryl-α-diphenylsulfosemicarbazid*, CS ($-NHC_6H_5$, $-NC_6H_5NHCOC_3H_7$). Das aus dem bei 168° schmelzenden Benzoylphenylhydrazin gewonnene *Benzoyl-α-diphenylsemicarbazid*, CO(NHC_6H_5, $-NC_6H_5NHCOC_6H_5$), bildet feine, bei 156° schmelzende, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, in Aether und Eisessig schwerer, in Petroläther nicht lösliche Nadeln. Das durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Natriumphenylhydrazin erhaltene, bei 173 bis 174° schmelzende *Phenylacetyl-*

---

[1]) Ber. 19, 1201; JB. f. 1886, S. 1085 ff. — [2]) Ann. Chem. 252, 308; JB. f. 1889, S. 1265 ff.

phenylhydrazid liefert mit Phenylisocyanat das bei 144° schmelzende Nadeln darstellende *Phenylacetyl-α-diphenylsemicarbazid*, $CO(-NHC_6H_5, -NC_6H_5NHCOCH_2C_6H_5)$, und mit Phenylsenföl das bei 125 bis 126° schmelzende *Phenylacetyl-α-diphenylsulfosemicarbazid*, $CS(-NHC_6H_5, -NC_6H_5NHCOCH_2C_6H_5)$. Das nach den Angaben von Knorr[1]) dargestellte, bei 183° schmelzende Zimmtsäurephenylhydrazid giebt beim siebenstündigen Erhitzen mit Phenylisocyanat im Ueberschufs im geschlossenen Rohre auf 155° *Cinnamyl-α-diphenylsemicarbazid*, $CO(-NHC_6H, -NC_6H_5-NH-COCH=CH-C_6H_5)$, welches kleine, nadelförmige, bei 218 bis 219° schmelzende, in Alkohol mäfsig, in Chloroform sehr schwer, in Petroläther nicht lösliche Krystalle bildet. Schliefslich wies Verfasser noch darauf hin, dafs auch die Acetylverbindungen secundärer Hydrazine sich mit Phenylisocyanat vereinigen. So erhielt er aus dem Acetylbenzylphenylhydrazin das kleine, bei 145° schmelzende Nadeln darstellende *Acetylbenzyldiphenylsemicarbazid*, $CO(-NHC_6H_5, -NCOCH_3-NC_6H_5-C_7H_7)$, welches sich von den beschriebenen Derivaten des α-Diphenylsemicarbazides dadurch unterscheidet, dafs Fehling'sche Lösung von demselben weder in der Kälte noch in der Wärme verändert wird. *Wt.*

Max Busch. Ueber o-Amidobenzylhydrazine. Synthese von siebengliedrigen Stickstoffkohlenstoffringen[2]). — I. *o-Nitrobenzylphenylnitrosamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_5$, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzylanilin. Gelbliche Krystalle aus Alkohol, glasglänzende Prismen aus Aether. Schmelzp. 84°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht durch Umlagerung das *o-Nitrobenzylnitrosoanilin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO$, stahlblaue Nadeln vom Schmelzp. 165 bis 167°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Aether. Bei der Reduction des Nitrobenzylphenylnitrosamins erhält man bei Anwendung von Zinn und Salzsäure Phenylindazol, $C_{13}H_{10}N_2$, bei Anwendung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung o-Amidobenzylanilin, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$, bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig *o-Amidobenzylphenylhydrazin*, $NH_2.C_6H_4.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$. Das Hydrazin krystallisirt aus Aether in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 102° und ist leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser. Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt unscharf gegen 138°. Die Base reducirt Silbernitrat und Fehling'sche

[1]) Ber. 20, 1108; JB. f. 1887, S. 1718 f. — [2]) Ber. 27, 2897—2904.

Lösung. Bei der Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzylphenylhydrazin in ätherischer Lösung entsteht ein Harnstoffderivat, $C_{14}H_{13}ON_3$, von der Constitution $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CO\text{———}\\CH_2.N(C_6H_5)\end{matrix}>NH$, welches wasserhelle Krystalle aus Eisessig vom Schmelzp. 281° bildet und in Alkohol leicht, in Aether und Benzol schwer löslich, in Wasser unlöslich ist. Durch Erhitzen von o-Amidobenzylphenylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff zum Sieden erhält man einen Thioharnstoff, $C_{14}H_{13}SN_3$, von der Constitution

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.CS\text{-}\\CH_2.N(C_6H_5)\end{matrix}>NH,$$

welcher wasserhelle, derbe Krystalle aus Eisessig vom Schmelzp. 243° bildet. Bei der Reduction des Thioharnstoffes mit Natrium und Alkohol bildet sich Phenyltetrahydrochinazolin, $C_{14}H_{14}N_2$, vom Schmelzp. 119°. Aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Benzaldehyd entsteht eine Dibenzylidenverbindung, $C_{27}H_{23}N_3$, welche aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 150° krystallisirt und sich leicht in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin löst. — II. *o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin* (bearbeitet von P. Hartmann). *o-Nitrobenzyl-p-phenetylnitrosamin*, $NO_2.C_6H_4.CH_2.N(NO).C_6H_4.OC_2H_5$, orangefarbene Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 95°, wird von Ligroin wenig, von den übrigen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. *o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin*, $C_{15}H_{19}ON_3$, farblose Tafeln aus Essigäther, Schmelzp. 98°, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln; das Oxalat, $C_{15}H_{19}ON_3.(C_2H_2O_4)_2$, bildet weifse Nädelchen. Der Thioharnstoff aus o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin und Schwefelkohlenstoff, $C_{16}H_{17}ON_3S$, krystallisirt aus siedendem Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 198°. Das *Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetylhydrazin*, $C_{29}H_{27}ON_3$, bildet citronengelbe Prismen, vom Schmelzp. 152° und ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroin. *Min.*

Hermann Müller. Ueber p-Hydrazinodiphenyl[1]). — Diese Verbindung, welche zur Isolirung der verschiedenen Zucker Verwendung finden sollte, entsteht durch Reduction der aus p-Amidodiphenyl erhältlichen Diazoverbindung mittelst Zinnchlorür. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 135 bis 136° und löst sich schwer in

[1]) Ber. 27, 3105—3108.

heifsem Wasser, Ligroin und kalter, verdünnter Essigsäure, leicht in Aether, Chloroform und heifsem Alkohol. In feuchtem und unreinem Zustande oxydirt sie sich sehr rasch, weshalb sie am besten unter Luftabschlufs aufbewahrt bleibt. Das *Hydrochlorat*, $C_{12}H_{12}N_2 . HCl$, ist in kaltem Wasser schwer, in concentrirter Salzsäure noch schwerer löslich und bildet glänzende, farblose Blättchen. Die gleichen Eigenschaften hat das *Sulfat*, während das *Nitrat* in Wasser leichter löslich ist. Das *Acetylderivat* entsteht sofort beim Lösen der Base in Acetanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, Schmelzp. 203°. Der *Sulfoharnstoff*, $C_6H_5 . NH . CS . N_2H_2 . C_{12}H_9$, den man erhält aus Phenylsenföl und dem Hydrazin in alkoholischer Lösung, scheidet sich in Form feiner, farbloser Nadeln vom Schmelzp. 182° ab und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. *Acetonhydrazonodiphenyl*, $C_{12}H_9 . NH . N : C(CH_3)_2$, ist leicht aus den Componenten entweder direct oder in essigsaurer Lösung erhältlich. Schmelzp. 86 bis 87°. Es oxydirt sich an der Luft und giebt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 180° ein Indolderivat. *Acetophenonhydrazonodiphenyl*, $C_{12}H_9 . NH . N : C<^{CH_3}_{C_6H_5}$, bildet sich beim Zusammenschmelzen der beiden Componenten und krystallisirt aus heifsem Ligroin oder Alkohol in farblosen Blättchen, Schmelzp. 148°. *Benzylidenhydrazonodiphenyl*, $C_{12}H_9 . N_2H : CH . C_6H_5$, entsteht sehr leicht aus Benzaldehyd und der Base. Es bildet schwach gelbe Nadeln vom Schmelzp. 153°. Von den *Zuckerderivaten* wurden die Hydrazone der Arabinose, Glucose und Galaktose untersucht. Dieselben sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer löslich, aber wegen ihrer geringen Neigung zum Krystallisiren für die Erkennung und Isolirung der Zucker nicht brauchbar. *Arabinosehydrazonodiphenyl* wird erhalten, indem man zur Lösung des Hydrazins in heifser, verdünnter Essigsäure nach dem Erkalten ebenso viel Arabinose, gelöst in wenig Wasser, hinzufügt. Je nach der Concentration fällt das Hydrazon sofort oder nach einigem Stehen als gelbe, gelatinöse Masse aus. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose, äufserst feine, zu Warzen vereinigte Krystalle, die bei raschem Erhitzen zwischen 138 und 140° schmelzen unter Zersetzung. Das Derivat der Xylose hat ähnliche Eigenschaften. *Glucosehydrazonodiphenyl*, $C_{12}H_9 . NH . N : C_6H_{12}O_5$, wird auf analoge Weise dargestellt und fällt in schwach gelben, sehr feinen Krystallen aus. Schmelzp. 143 bis 144° unter Gasentwickelung. Mit überschüssigem Hydrazin liefert es ein Osazon. *Galaktosehydrazonodiphenyl* bildet farb-

lose, meist sternförmig gruppirte Nadeln. Es löst sich in heifsem Wasser recht schwer und schmilzt bei 157 bis 158° unter Zersetzung. *Kb.*

Phosphor- und Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

A. Michaelis. Ueber die o- und n-Chlorphosphine der aromatischen Reihe [1]). — Die Verbindungen, in welchen der vom Verfasser [2]) als *Chlorphosphin* benannte Rest des Phosphortrichlorids, PCl_2, an die Stelle von Wasserstoff tritt, der an Kohlenstoff gebunden ist, werden als die eigentlichen *Chlorphosphine* bezeichnet, während die Verbindungen, in welchen das Chlorphosphin an Stelle von Wasserstoff tritt, der an Sauerstoff gebunden ist, als *Phosphorigsäurechloride* bezeichnet werden. Verfasser schlägt vor, diese letzteren Verbindungen ebenfalls als Chlorphosphine zu bezeichnen und sie als *o-Chlorphosphine* von den eigentlichen Chlorphosphinen zu unterscheiden. Die Phenolderivate des Phosphortrichlorids wären demnach zu bezeichnen: $C_6H_5OPCl_2$, Phenol-o-Chlorphosphin (primäres o-Chlorphosphin); $(C_6H_5O)_2PCl$, Diphenol-o-Chlorphosphin (secundäres o-Chlorphosphin); $(C_6H_5O)_3P$, Triphenol-o-Chlorphosphin (tertiäres o-Phosphin). Dementsprechend sind dann die Derivate des Phosphoroxychlorids als *o-Oxychlorphosphine* zu bezeichnen, und die Säurederivate der o-Chlorphosphine und o-Oxychlorphosphine als *o-phosphinige Säuren* und *o-Phosphinsäuren* zu benennen. Von den n-Chlorphosphinen sind bis jetzt nur wenige bekannt. Die einfachen n-Chlorphosphine, wie $C_6H_5NH{-}PCl_2$, scheinen gleich bei ihrer Bildung nach der Gleichung: $C_6H_5NH{-}PCl_2 = C_6H_5N{=}PCl + HCl$ unter Abgabe von Salzsäure in Phosphazochloride überzugehen. Dagegen lassen sich, wie Verfasser gemeinsam mit G. Schulze [3]) fand, die *n-Oxychlorphosphine* leicht erhalten. Auch hier ist zwischen *primären* und *secundären n-Oxychlorphosphinen* und *tertiären n-Phosphinoxyden* zu unterscheiden, und den n-Oxychlorphosphinen schliefsen sich die *n-Phosphinsäuren* an. Zu diesen Chlorphosphinen kommen dann noch die *s-Chlorphosphine*, z. B. $C_6H_5S{-}PCl_2$, von denen bis jetzt kein Repräsentant bekannt ist. Gemeinsam mit Kunz stellte Verfasser die *o-Chlorphosphine des α- und β-Naphtols* dar. Dieselben bilden sich fast quantitativ,

[1]) Ber. 27, 2556—2559. — [2]) Ann. Chem. 260, 1; JB. f. 1890, S. 2021 ff. — [3]) Ber. 26, 2938; JB. f. 1893, S. 1109.

lassen sich unter vermindertem Drucke unzersetzt destilliren und gehen mit Wasser in die leicht zersetzbaren phosphinigen Säuren über. Von den o-Oxychlorphosphinen der Naphtole ist die β-Verbindung fest, die α-Verbindung flüssig, und die daraus erhaltenen o-Phosphinsäuren sind beständiger, als die entsprechenden phosphinigen Säuren. Gemeinsam mit Knauer stellte Verfasser o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole dar. Die aus dem Resorcin und Hydrochinon gewonnenen Di-o-Chlorphosphine $C_6H_4(OPCl_2)_2$ lassen sich beide unter vermindertem Drucke unzersetzt destilliren, die Resorcinverbindung ist flüssig, die Hydrochinonverbindung fest. Das Brenzcatechin dagegen giebt die feste, schön krystallisirende, geschlossene Verbindung $C_6H_4(O)_2PCl$ und die ebenfalls ringförmige, tertiäre Verbindung:

$$C_6H_4(O)_2P-O-O-P(O)_2-C_6H_4.$$
$$\diagdown\diagup$$
$$C_6H_4$$

Von den entsprechenden o-Oxychlorphosphinen sind die des Hydrochinons und Brenzcatechins fest. Entsprechende Säuren sind nicht zu erhalten. Bei der weiteren Untersuchung der n-Chlorphosphine fand Verfasser, dafs die von ihm und G. Schulze[1]) aufgefundene Darstellungsmethode, die salzsauren Salze der aromatischen Amine mit Phosphoroxychlorid zu erhitzen, ganz allgemein gültig ist, und so liefsen sich die n-Oxychlorphosphine des Anilins, o- und p-Toluidins, verschiedener isomerer Xylidine, des Pseudocumidins, Mesidins, Phenetidins, der Naphtylamine u. s. w. leicht erhalten. Die primären Verbindungen werden durch Wasser unter Bildung von salzsaurem Salz und Phosphorsäure zersetzt, durch Ammoniak oder verdünntes Alkali dagegen in ein Salz der o-Phosphinsäure übergeführt, die jedoch leicht zersetzbar ist und sich nicht isoliren läfst. Dagegen lassen sich die Alkyl- und Phenolester, die sämmtlich fest sind, leicht erhalten. Die *secundären n-Oxychlorphosphine* sind gegen Wasser durchaus beständig, sie sind in verdünntem Alkali löslich, und aus dieser Lösung werden die *secundären n-Phosphinsäuren* krystallinisch gefällt. Durch Einwirkung der freien Amine auf die primären und secundären n-Oxychlorphosphine werden *gemischte tertiäre o-Phosphinoxyde* verschiedenster Art erhalten. Auch die im aromatischen Radical substituirten Amine bilden leicht n-Oxychlorphosphine, und die n-Phosphinsäuren derselben sind beständiger und lassen sich aus den Lösungen der n-Oxychlorphosphine in Ammoniak ausfällen. Erhitzt man

[1]) Ber. 26, 2937; JB. f. 1893, S. 1109.

das secundäre n-Oxychlorphosphin des p-Chloranilins, so entsteht nach der Gleichung: $(C_6H_4Cl-NH)_2POCl = C_6H_4ClN=PONHC_6H_4Cl + HCl$ unter Salzsäureentwickelung ein Derivat des Phosphorsäure-imidoamids, welche Verbindung sich auch als ein substituirtes Oxyphosphazobenzolanilid, $C_6H_5N=PO-NHC_6H_5$, auffassen läfst. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diphenylamin erfolgt erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre, und dabei entsteht ein sehr beständiges n-Oxychlorphosphin, $(C_6H_5)_2N-POCl_2$, welches dem Diphenylamin selbst sehr ähnlich ist, und aus welchem leicht Ester und gemischte tertiäre o-Phosphine erhalten werden. *Wt.*

Ph. Kunz. Ueber die o-Chlorphosphine des Phenols und der Naphtole [1]). — Die Chlorphosphine des Phenols sind zuerst von E. Noack [2]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenol erhalten, und Anschütz und Emery [3]) fanden, dafs die hierbei zugleich entstehenden drei möglichen Verbindungen sich am besten durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen lassen. Verfasser fand, dafs beim Erhitzen von Anisol (25 g) mit Phosphortrichlorid (100 g) und Aluminiumchlorid (15 g) die Reaction verschieden verläuft, je nachdem man käufliches, oxychloridhaltiges oder selbstbereitetes, reines Aluminiumchlorid verwendet. Im ersteren Falle erhält man nach der Gleichung: $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_4(-OCH_3, -PCl_2) + HCl$ Anisylchlorphosphin, im letzteren Falle aber nach der Gleichung: $C_6H_5OCH_3 + PCl_3 = C_6H_5OPCl_2 + CH_3Cl$, Phenol-o-chlorphosphin. Phenetol verhält sich ganz ebenso, man erhält auch hier bei Anwendung von reinem oder unreinem Chloraluminium Phenol-o-chlorphosphin und Chloräthyl oder Phenetylchlorphosphin und Salzsäure. Das so gewonnene *Phenol-o-chlorphosphin*, $C_6H_5OPCl_2$, bildet eine bei 214 bis 216° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Bildung von Phenol, phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt. *α-Naphtol-o-chlorphosphin*, $C_{10}H_7OPCl_2$, wurde durch 20- bis 24stündiges Erhitzen von α-Naphtol (60 g) mit Phosphortrichlorid (200 g) und Destillation des Reactionsproductes Anfangs (bis 150°) unter gewöhnlichem, dann unter 15 mm Druck als farblose, wasserhelle, bei 174 bis 176° siedende, in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether unverändert lösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0776 bei 15° erhalten. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich in α-Naphtol und phosphorige Säure. Durch Behandeln mit kaltem Wasser wird es in die *α-naphtol-o-phosphinige Säure*, $C_{10}H_7O-PO_2H_2$, über-

[1]) Ber. 27, 2559—2565. — [2]) Ann. Chem. 218, 85; JB. f. 1883, S. 1300 ff. — [3]) Ann. Chem. 239, 309; JB. f. 1887, S. 1991 ff.

geführt, welche ein weifses, krystallinisches, bei 82° schmelzendes, in wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliches, mit Wasser sich in α-Naphtol und phosphorige Säure zersetzendes Pulver darstellt. Ein *Phenylhydrazinsalz der Säure*, $C_{10}H_7OPO_2HNH_3NHC_6H_5$, wurde als weifses, bei 83° schmelzendes Pulver gewonnen. *α-Naphtol-o-oxychlorphosphin*, $C_{10}H_7O{-}POCl_2$, durch 20stündiges Erhitzen von α-Naphtol (50 g) mit Phosphoroxychlorid (53 g) und Destillation des Reactionsproductes bis 200° unter gewöhnlichem Druck und dann unter 20 mm Druck dargestellt, bildet eine dicke, farblose, unter 20 mm Druck bei 198 bis 200°, unter gewöhnlichem Drucke bei 325 bis 327° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0889 bei 15°. Der bei der Destillation des α-Naphtol-o-oxychlorphosphins hinterbleibende Rückstand enthält neben wenig *Di-α-naphtol-o-oxychlorphosphin* den in dünnen, bei 145° schmelzenden Blättchen krystallisirenden *neutralen Phosphorsäure-α-Naphtoläther*, welcher mit der von Heim [1]) beschriebenen Verbindung völlig identisch gefunden wurde. Durch Alkohol wird das α-Naphtol-o-oxychlorphosphin in *α-Naphtol-o-phosphinsäure-Aethyläther*, $C_{10}H_7O{-}PO(OC_2H_5)_2$, übergeführt, welcher ein farbloses, dickes, im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirendes Oel vom spec. Gewicht 1,0441 bei 18° darstellt. Der bei der Behandlung des oben erwähnten Di-α-Naphtol-o-oxychlorphosphins mit Alkohol entstehende Ester $(C_{10}H_7O)_2PO(OC_2H_5)$ krystallisirt in dünnen, bei 31 bis 32° schmelzenden Blättchen. Beim Behandeln von α-Naphtol-o-oxychlorphosphin mit kaltem Wasser erhält man die *α-Naphtol-o-phosphinsäure*, $C_{10}H_7O{-}PO(OH)_2$, als farblose, krystallinische, bei 142° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Benzol unlösliche Masse. Wird die Säure in warmer, wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, so entsteht das *neutrale Phenylhydrazinsalz*, $C_{10}H_7O{-}PO(ONH_3NHC_6H_5)_2$, welches eine farblose, bei 147 bis 148° schmelzende Masse darstellt und beim Versetzen mit der entsprechenden Menge Säure das in dünnen, bei 188° schmelzenden Blättchen krystallisirende *saure Salz*, $C_{10}H_7O{-}PO({-}OH, {-}ONH_3NHC_6H_5)$, liefert. Das *Phenylhydrazid der α-Naphtol-o-phosphinsäure*, $C_{10}H_7O{-}PO(NHNHC_6H_5)_2$, erhält man durch Behandeln von 1 Mol. α-Naphtol-o-oxychlorphosphin (5 g) mit 4 Mol. Phenylhydrazin (8,8 g), beide in einer Lösung von wasserfreiem Aether. Dasselbe bildet kleine, schuppenförmige, in Wasser und

---

[1]) Ber. 16, 1769; JB. f. 1883, S. 1304 f.

Aether unlösliche, in Alkohol lösliche, bei 168 bis 169° schmelzende Krystalle. Das ganz analog der α-Naphtolverbindung dargestellte *β-Naphtol-o-chlorphosphin*, $C_{10}H_7O-PCl_2$, stellt eine farblose, leicht röthlich werdende, unter 15 mm Druck bei 179 bis 181° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0781 bei 15° dar und geht beim Behandeln mit kaltem Wasser in die leicht zersetzbare *β-naphtol-o-phosphinige Säure* über, die als weifse, bei 111° schmelzende, ebenfalls leicht röthlich werdende, krystallinische Masse erscheint, sich mit Wasser in β-Naphtol und phosphinige Säure zersetzt und nur ein bei 98 bis 99° schmelzendes *Phenylhydrazinsalz* giebt. Das in gleicher Weise dargestellte *β-Naphtol-o-oxychlorphosphin*, $C_{10}H_7O-POCl_2$, ist eine farblose oder schwach röthlich gefärbte, bei 39° schmelzende und unter 20 mm Druck bei 204 bis 205° siedende Krystallmasse. In Berührung mit Wasser verwandelt es sich in die *β-Naphtol-o-phosphinsäure*, $C_{10}H_7O-PO(OH)_2$, welche bei 167° schmilzt und beim längeren Kochen mit Wasser in β-Naphtol und Phosphorsäure übergeht. Das *neutrale Phenylhydrazinsalz* schmilzt bei 168°, das *saure Phenylhydrazinsalz* bei 180°. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_7O-PO(OC_2H_5)_2$, bildet ein nicht erstarrendes, dickes Oel vom spec. Gew. 1,0439 bei 18°, das *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_7O-PO(NHNHC_6H_5)_2$, schmilzt bei 198°. Die *Di-β-naphtol-o-phosphinsäure*, $(C_{10}H_7O)_2POOH$, durch Kochen des bei der Destillation des β-Naphtol-o-oxychlorphosphins hinterbleibenden Rückstandes mit verdünnter Kalilauge und Ausfällen aus dieser Lösung mit Salzsäure gewonnen, bildet farblose, bei 142° schmelzende, in Wasser, Aether und Petroläther nicht, in Alkohol und Benzol aber lösliche Krystalle, und wird beim Kochen mit Wasser nicht, wie die primäre Phosphinsäure, zersetzt. Das *Phenylhydrazinsalz*, $(C_{10}H_7O)_2PO-ONH_3-NHC_6H_5$, erscheint in langen, dünnen, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, bei 183° schmelzenden Krystallblättchen. *Wt.*

W. Knauer. Ueber die o-Chlorphosphine der zweiatomigen Phenole[1]). — Verfasser erhielt *Resorcindi-o-chlorphosphin*, m-$C_6H_4(OPCl_2)_2$, durch zehnstündiges Erhitzen von Resorcin (25 g) mit Phosphortrichlorid (250 g) und Destillation des Reactionsproductes, solange noch Phosphortrichlorid übergeht, unter gewöhnlichem, dann aber unter vermindertem Drucke als farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende, unter 56 mm Druck bei 240° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,5696 bei 18°, die sich in Berührung mit Wasser leicht unter Bildung von Resorcin und

[1]) Ber. 27, 2565—2572.

phosphoriger Säure zersetzt. Eine resorcindi-o-phosphinige Säure, $C_6H_4(OPO_2H_2)_2$, zu erhalten, gelang nicht. Das *Resorcindi-o-oxychlorphosphin*, m-$C_6H_4(O-POCl_2)_2$, durch 10- bis 12stündiges Erhitzen von Resorcin (40 g) mit Phosphoroxychlorid (160 g) und Destillation des Reactionsproductes Anfangs unter gewöhnlichem und dann unter vermindertem Drucke dargestellt, ist eine klare, stark lichtbrechende, ölige, unter 75 mm Druck bei 216° und unter 115 mm Druck bei 263° siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,643 bei 15° und geht beim Behandeln mit Alkohol in den *Resorcindi-o-phosphinsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(O-PO[OC_2H_5]_2)_2$, über, welcher eine gelbliche, syrupdicke Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruche und neutraler Reaction bildet, sich im Vacuum nicht unzersetzt destilliren läfst und beim Erhitzen mit Wasser in Resorcin, Phosphorsäure und Alkohol gespalten wird. Das analog der Resorcinverbindung dargestellte, früher schon von Scheid[1]) untersuchte *Hydrochinondi-o-chlorphosphin*, p-$C_6H_4(O-PCl_2)_2$, wird als farblose, bei 65° schmelzende und unter 65 mm Druck bei 200° siedende Krystallmasse erhalten, die sich in Wasser unter Bildung von Hydrochinon, phosphoriger Säure und Salzsäure löst. Das ebenfalls analog der Resorcinverbindung gewonnene *Hydrochinondi-o-oxychlorphosphin*, p-$C_6H_4(O-POCl_2)_2$, stellt eine harte, weifse, bei 123° schmelzende und unter 70 mm Druck bei 270° siedende Krystallmasse dar, die in Berührung mit Wasser in Hydrochinon, Phosphorsäure und Salzsäure zerfällt und beim Behandeln mit absolutem Alkohol den *Hydrochinondi-o-phosphinsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(O-PO[OC_2H_5]_2)_2$, liefert, der als dicke, gelbliche Flüssigkeit von esterartigem Geruche erscheint und bei der Destillation im luftverdünnten Raume sich unter Bildung von Metaphosphorsäure-Aethyläther und Hydrochinon-Diäthyläther zersetzt. Beim 12stündigen Erhitzen von Brenzcatechin (20 g) mit Phosphortrichlorid (200 g) erhält man ein Gemisch von secundärem Brenzcatechin-o-chlorphosphin und tertiärem Brenzcatechin-o-phosphin, welche durch fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke getrennt werden. Das *secundäre Brenzcatechin-o-chlorphosphin*, $C_6H_4(O)_2PCl$, bildet eine weifse, krystallinische, bei 30° schmelzende und unter 65 mm Druck bei 140° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser unter Bildung von Brenzcatechin, phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt. Das *tertiäre Brenzcatechin-o-phosphin*, $(C_6H_4O_2)_3P_2$, stellt eine schwach gelblich gefärbte, ölige, im luftverdünnten Raume über 360°

[1]) Ann. Chem. 218, 207; JB. f. 1883, S. 1002 f.

siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,353 bei 15° dar und wird durch Wasser unter Bildung von Brenzcatechin und phosphoriger Säure zersetzt. Ein *tertiäres Brenzcatechin-o-phosphinoxyd*:

$$(C_6H_4O_2)_3(PO)_2 = C_6H_4(O)_2PO\underset{C_6H_4}{\diagdown\!\diagup}O{-}OP(O)_2C_6H_4,$$

erhält man beim 18stündigen Erhitzen von Brenzcatechin (20 g) mit Phosphoroxychlorid (200 g) und Destillation des Reactionsproductes im luftverdünnten Raume als harzige, dicke, selbst im luftverdünnten Raume über 360° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in der Wärme in Brenzcatechin und Phosphorsäure zersetzt wird und beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Ueberschufs in das *secundäre Brenzcatechin-o-oxychlorphosphin*, $C_6H_4(O)_2POCl$, übergeführt wird. Dasselbe bildet feine, bei 35° schmelzende und unter 55 mm Druck bei 162° siedende Krystallnadeln, wird durch Wasser unter Bildung von Brenzcatechin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt und ist, wie das entsprechende o-Chlorphosphin, eine geschlossene Verbindung, und zwar ist der Ringschlufs hier durch den Phosphoroxychloridrest POCl bewirkt.

Wt.

A. Michaelis und G. Schulze. Ueber die n-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine[1]. — Die Verfasser stellten eine Reihe von Derivaten der früher von ihnen[2] beschriebenen n-Oxychlorphosphine des Anilins und p-Toluidins dar. Sie erhielten den *Anilin-n-phosphinsäure-Aethyläther*, $C_6H_5NH{-}PO(OC_2H_5)_2$, durch gelindes Erwärmen des Anilin-n-oxychlorphosphins in einer Lösung von absolutem Alkohol in grofsen, weifsen, an der Luft sich leicht röthlichgelb färbenden, bei 93° schmelzenden, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslichen Blättchen. Durch Behandeln mit Säuren und Alkalien und auch schon mit warmem Wasser wird er zersetzt. Der durch Erhitzen des Anilin-n-oxychlorphosphins (1 Mol.) mit völlig wasserfreiem Phenol (2 Mol.) auf 200° gewonnene, früher schon von O. Wallach und Ph. Heymer[3] beschriebene *Anilin-n-phosphinsäure-Phenyläther*, $C_6H_5NH{-}PO(OC_6H_5)_2$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, gut ausgebildeten, bei 129° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser fast nicht, in verdünnten Säuren und Alkalien nicht löslichen Tafeln. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Phenol und Anilin unter Hinterlassung einer glasigen Masse. Der in gleicher Weise durch Er-

[1] Ber. 27, 2572—2579. — [2] Ber. 26, 2937; JB. f. 1893, S. 1109. — [3] Ber. 8, 1235.

hitzen von Anilin-n-oxychlorphosphin (1 Mol.) mit reinem p-Kresol (2 Mol.) auf 220° dargestellte *Anilin-n-phosphinsäure-p-Kresyläther*, $C_6H_5NH-PO(OC_6H_4CH_3)_2$, bildet prachtvolle, hexagonale, bei 133° schmelzende Krystalle und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, wie der Phenyläther. Aus den hier beschriebenen Estern die freie Anilin-n-phosphinsäure zu isoliren, gelingt nicht. Das schon früher von Michaelis und v. Soden[1]) erhaltene, aber nicht isolirte *Dianilin-n-oxychlorphosphin*, $(C_6H_5NH)_2POCl$, entsteht beim 48 stündigen Erhitzen von völlig reinem, trockenem Anilinchlorhydrat (2 Mol.) mit Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und krystallisirt in kleinen, zu Drusen vereinigten, bei 174° schmelzenden, in Aether, Benzol und Chloroform nicht, in Alkohol aber unverändert löslichen Nadeln. Durch Wasser wird es nicht, wohl aber beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zersetzt, und von Alkalien unter Bildung von Salzen der Dianilin-n-phosphinsäure gelöst. Aus diesen Salzen wird die ebenfalls schon früher von Michaelis und v. Soden (l. c.) dargestellte *Dianilin-n-phosphinsäure*, $(C_6H_5NH)_2-POOH$, durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Sie bildet silberglänzende, bei 213° schmelzende Blätter und wird durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Anilin und Phosphorsäure zersetzt. Das *Kupfersalz*, $[(C_6H_5NH)_2POO]_2Cu$, erscheint in kleinen, hellblauen, wasserfreien Tafeln. Der in derselben Weise, wie der Ester der primären Säure, gewonnene *Dianilin-n-phosphinsäure-Phenyläther*, $(C_6H_5NH)_2POOC_6H_5$, bildet kleine, tafelförmige, bei 125° schmelzende Krystalle und wird von verdünnten Säuren und Alkalien auch beim Kochen nicht verändert. Durch Einwirkung von Anilin sowohl auf das primäre als auch auf das secundäre Anilin-n-oxychlorphosphin entsteht das auch von Michaelis und v. Soden (l. c.) schon beschriebene, bei 208° schmelzende *Trianilin-n-phosphinoxyd*. Durch Zusammenschmelzen von p-Toluidin (4 Mol.) mit Anilin-n-oxychlorphosphin (1 Mol.) erhält man nach der Gleichung: $C_6H_5NHPOCl_2 + 4C_7H_7NH_2 = (C_6H_5NHPO)(NHC_7H_7)_2 + 2C_7H_7NH_2 . HCl$ das *Anilindi-p-toluidin-n-phosphinoxyd*, $(C_6H_5NH)(C_7H_7NH)_2PO$, in seideglänzenden, verfilzten, bei 168° schmelzenden Nadeln. Dasselbe geht beim Behandeln in Eisessiglösung mit starker Salpetersäure in das *Trinitroanilinditoluidinphosphinoxyd*, $[C_6H_4(NO_2)NH][C_7H_6(NO_2)NH]_2PO$, über, welches in kleinen, gelben, bei 220° schmelzenden, beim stärkeren Erhitzen verpuffenden, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nicht, in Aether kaum, in Chloroform und heifsem

[1]) Ann. Chem. **229**, 338; JB. f. 1885, S. 1626 ff.

Eisessig leicht löslichen Nadeln erscheint. Das in gleicher Weise, wie die p-Verbindung, dargestellte *Anilindi-o-toluidin-n-phosphinoxyd*, $(C_6H_5NH)(C_7H_7NH)_2PO$, krystallisirt in seideglänzenden, verfilzten, bei 201° schmelzenden Nadeln. Von dem von den Verfassern (l. c.) schon früher beschriebenen *p-Toluidin-n-oxychlorphosphin*, p-$C_6H_4(CH_3)NH-POCl_2$, ist nur noch nachzutragen, dafs seine Krystalle dem rhombischen Systeme angehören und Combinationen von Prisma, Makropinakoid und Pyramide nebst einer zweiten stumpfen Pyramide darstellen. Von Estern der *p-Toluidin-n-phosphinsäure* wird der *Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_2H_5)_2$, in zarten, weifsen, federförmigen, an der Luft sich leicht gelblich färbenden, bei 98° schmelzenden Krystallen erhalten. Der durch Erhitzen von p-Toluidin-n-oxychlorphosphin (1 Mol.) mit Phenol (2 Mol.) gewonnene *Phenyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_6H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, sechsseitigen, bei 134° schmelzenden Tafeln. Der *p-Kresyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_6H_4CH_3)_2$, erscheint in prismatischen, bei 161° schmelzenden Nadeln. Das *Dianilin-p-toluidin-n-phosphinoxyd*, $C_7H_7NH(C_6H_5NH)_2PO$, durch Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. p-Toluidin-n-oxychlorphosphin dargestellt, bildet kurze, säulenartige, bei 168° schmelzende Krystalle. Das *Di-p-toluidin-n-oxychlorphosphin*, $(C_7H_7NH)_2POCl$, wird durch Erhitzen von 2 Mol. salzsaurem p-Toluidin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid in kleinen, spitzen, bei 210° schmelzenden Nadeln erhalten und verhält sich gegen Wasser, Säuren, Alkalien u. s. w. ganz ebenso wie das secundäre Anilin-n-oxychlorphosphin. Aus seiner alkalischen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure die schon früher von P. Rudert[1]), aber noch nicht im völlig reinen Zustande, erhaltene *p-Toluidin-n-phosphinsäure*, $(C_7H_7NH)_2POOH$, in silberglänzenden, bei 170° schmelzenden, in Aether, Benzol und Chloroform nicht, in Eisessig und Alkohol nur unter Zersetzung löslichen Schuppen ausgefällt. Das *Kupfersalz*, $[(C_7H_7NH)_2PO_2]_2Cu$, krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen, spitzen Nadeln. Das durch 50- bis 60stündiges Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem o-Toluidin mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade gewonnene *o-Toluidin-n-oxychlorphosphin*, o-$C_6H_4(CH_3)NH-POCl_2$, bildet, aus Benzol oder Petroläther krystallisirt, dicke, derbe, fast würfelförmige Krystalle, welche bei 91° schmelzen, in Benzol und Chloroform leicht und in heifsem Petroläther ziemlich leicht löslich sind, von Wasser beim Erwärmen leicht zersetzt werden und sich leicht in Ammoniak

---

[1]) Ber. 26, 571; JB. f. 1893, S. 1124.

lösen, wobei zuerst das Ammoniumsalz der n-Phosphinsäure entsteht, das nur langsam in o-Toluidin und phosphorsaures Ammonium zerfällt. Von den Estern der *o-Toluidin-n-phosphinsäure* krystallisirt der *Aethyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_2H_5)_2$, in zarten, weifsen, bei 95° schmelzenden Blättchen, der *Phenyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_6H_5)_2$, in grofsen, rhombischen, bei 176° schmelzenden Tafeln, und der *Kresyläther*, $C_6H_4(CH_3)NH-PO(OC_6H_4CH_3)_2$, in kleinen, bei 161° schmelzenden Säulen. Das durch ca. dreistündiges Erhitzen von 2 Mol. o-Toluidinchlorhydrat mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 150° gewonnene *Di-o-Toluidin-n-oxychlorphosphin*, $[C_6H_4(CH_3)NH]_2POCl$, erscheint in kleinen, zu Drusen vereinigten, bei 190° schmelzenden, in Aether, Chloroform und Wasser nicht, in Alkohol leicht löslichen Nadeln und wird auf Zusatz von möglichst wenig Salzsäure zu seiner alkalischen Lösung in die silberglänzende, weifse, bei 120° schmelzende Schuppen bildende *Di-o-toluidin-n-phosphinsäure*, $[C_6H_4(CH_3)NH]_2POOH$, übergeführt, welche schon beim gelinden Erwärmen mit Säuren gespalten wird. Das Kupfersalz, $[(C_7H_7NH)_2POO]_2Cu$, krystallisirt aus viel heifsem Wasser in blaugrünen Nadeln. Das bei der Einwirkung von 4 Mol. Anilin auf 1 Mol. primäres o-Toluidin-n-oxychlorphosphin entstehende *Dianilin-o-toluidin-n-phosphinoxyd*, $(C_6H_5NH)_2(C_7H_7NH)PO$, erscheint in kurzen, dicken, bei 175° schmelzenden Prismen. Bei der Vergleichung der hier beschriebenen Verbindungen ergiebt sich, dafs die Derivate des so leicht veränderlichen Phosphoroxychlorids um so beständiger werden, je mehr Chloratome durch einen Aminrest ersetzt werden. Die primären n-Oxychlorphosphine sind, im Gegensatz zu dem Phosphoroxychlorid, an der Luft ziemlich beständig, werden aber von Wasser leicht zersetzt. Die secundären n-Oxychlorphosphine sind dagegen gegen Wasser selbst in der Wärme völlig beständig, werden aber durch Alkali in die Salze der entsprechenden n-Phosphinsäuren übergeführt. Die tertiären n-Phosphinoxyde endlich sind auch gegen concentrirte Alkalilauge vollkommen beständig. *Wt.*

A. Michaelis und H. v. Gimborn. Ueber das Betaïn und Cholin des Triphenylphosphins [1]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser wirkt Monochloressigsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme auf Triphenylphosphin ein. Dagegen entsteht beim Erhitzen von Triphenylphosphin mit Monochloressigsäure-Aethyläther im Wasserbade auf 70 bis 75° *salzsaurer Triphenylphosphorbetaïn-Aethyläther*, $(C_6H_5)_3P(-Cl, -CH_2COOC_2H_5)$.

[1]) Ber. 27, 272—277.

Derselbe bildet ein krystallinisches, bei 90° schmelzendes, in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Wasser äufserst leicht lösliches Pulver und giebt beim Versetzen in wässeriger Lösung mit Platinchlorid ein aus verdünntem Alkohol in kleinen, fleischfarbigen Blättchen krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-Cl, -CH_2COOC_2H_5)]_2PtCl_4$. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt er sich bei 172° in seine Componenten; wird er aber längere Zeit im Luftbade auf 90 bis 100° erhitzt, so verwandelt er sich in das schon früher von Michaelis und v. Soden[1]) beschriebene *Triphenylmethylphosphoniumchlorid*, $(C_6H_5)_3PCH_3Cl$. Durch Behandeln des salzsauren Triphenylphosphorbetaïnesters in ganz concentrirter wässeriger Lösung mit einer concentrirten wässerigen Bromkaliumlösung erhält man den bei 142° schmelzenden *bromwasserstoffsauren Triphenylphosphorbetaïn-Aethyläther*, $(C_6H_5)_3P(-Br, -CH_2COOC_2H_5)$. Der in analoger Weise dargestellte *jodwasserstoffsaure Triphenylphosphorbetaïn-Aethyläther*, $(C_6H_5)_3P(-J, -CH_2COOC_2H_5)$, schmilzt bei 165 bis 166° und färbt sich an der Luft leicht gelb. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Barytwasser wird der salzsaure Triphenylphosphorbetaïnester unter Bildung von Triphenylphosphinhydroxyd zersetzt, durch concentrirte Natronlauge oder Sodalösung aber in *Triphenylphosphorbetaïn*, $(C_6H_5)_3P(-O, -CH_2CO)$, übergeführt, welches aus Aether in kleinen, glänzenden, bei 124 bis 126° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol, Chloroform und Eisessig sehr leicht, in Aether mäfsig leicht löslichen Täfelchen krystallisirt, stark basische Eigenschaften besitzt, sich daher in verdünnten Mineralsäuren löst und aus diesen Lösungen durch Alkali wieder ausgefällt wird und beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ein in langen, goldgelben Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-Cl, -CH_2COOH)]_2.PtCl_4$, giebt. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich in Triphenylphosphinhydroxyd und Essigsäure. Das beim Erhitzen molekularer Mengen von Triphenylphosphin und Aethylenchlorhydrin entstehende *salzsaure Triphenylphosphorcholin (Triphenyloxäthylphosphoniumchlorid)*, $(C_6H_5)_3P(-Cl, -CH_2CH_2OH)$, bildet durchsichtige, tafelförmige, bei 129 bis 130° schmelzende, in Aether nicht, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Krystalle und liefert beim Versetzen in wässeriger Lösung mit Platinchlorid ein in goldgelben Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-Cl, -CH_2CH_2OH)]_2PtCl_4$, welches unter Zersetzung bei 222 bis 224° schmilzt. Beim Behandeln

[1]) Ann. Chem. 229, 295; JB. f. 1885, S. 1622 ff.

des salzsauren Triphenylphosphorcholins in wässeriger Lösung mit Silberoxyd erhält man das freie *Triphenylphosphorcholin* in Gestalt eines langsam krystallisirenden, stark alkalisch reagirenden, Kohlensäure aus der Luft anziehenden Syrups. Das *bromwasserstoffsaure Triphenylphosphorcholin*, $(C_6H_5)_3P(-Br, -CH_2CH_2OH)$, durch Behandeln des salzsauren Salzes in concentrirt wässeriger Lösung mit Bromkalium dargestellt, bildet gelblichweifse, bei 114° schmelzende Kryställchen. Das in gleicher Weise gewonnene *jodwasserstoffsaure Triphenylphosphorcholin*, $(C_6H_5)_3P(-J, -CH_2CH_2OH)$ schmilzt bei 185 bis 186°. Auch das Trimethylenbromid verbindet sich mit dem Triphenylphosphin zu dem *Bromid*, $(C_6H_5)_3P(-Br, CH_2CH_2CH_2Br)$, welches in langen, bei 226 bis 228° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln krystallisirt, und mit Platinchlorid ein leicht zersetzliches *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_5)_3P(-Br,-CH_2CH_2CH_2Br)]_2PtCl_4$, liefert. *Wt.*

A. Michaelis und G. Schröter. Ueber das Phosphazobenzolchlorid und dessen Derivate[1]. — Die Verfasser erhielten das *Phosphazobenzolchlorid*, $C_6H_5N{=}PCl$, durch 40- bis 48stündiges Erhitzen von völlig reinem, staubtrockenem und staubfeinem salzsauren Anilin (70 g) mit Phosphortrichlorid (300 bis 350 g), in langen, in der Flüssigkeit durchsichtigen, im trockenen Zustande weifsen, im oben zugeschmolzenen Capillarrohr bei 136 bis 137° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden, selbst im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillirenden, in kaltem Benzol mäfsig, in heifsem Benzol sehr leicht, in Chloroform leicht, in Aether schwer löslichen Krystallen, die an der Luft rasch zerfliefsen und in Berührung mit Wasser sich unter Bildung von salzsaurem Anilin und phosphoriger Säure zersetzen. Mit Alkohol zersetzt sich das Phosphazobenzolchlorid nach der Gleichung: $C_6H_5N{=}PCl + 3C_2H_5OH = P(OC_2H_5)_3 + C_6H_5NH_2.HCl$ in Aethylphosphorigsäureester und Anilinchlorhydrat, mit Phenol ebenso nach der Gleichung: $C_6H_5N{=}PCl + 3C_6H_5OH = P(OC_6H_5)_3 + C_6H_5NH_2.HCl$ in Phenylphosphorigsäureester und Anilinchlorhydrat. Leitet man trockenes Salzsäuregas in die Benzollösung des Phosphazobenzolchlorids ein, so erfolgt Zersetzung nach den beiden Gleichungen: I. $C_6H_5N{=}PCl + HCl = C_6H_5NH - PCl_2$ und II. $C_6H_5NH{-}PCl_2 + 2HCl = C_6H_5NH_2.HCl + PCl_3$ unter Bildung von Anilinchlorhydrat und Phosphortrichlorid. Die Reaction zwischen Anilinchlorhydrat und Phosphortrichlorid ist also

[1] Ber. 27, 490—497.

bei Gegenwart von Salzsäure im Ueberschufs umkehrbar. Auch Chlor und Brom wirken leicht auf das Phosphazobenzolchlorid ein, doch sind die hier ziemlich complicirt verlaufenden Reactionen noch nicht aufgeklärt. Das *Phosphazobenzolpiperidid*, $C_6H_5N{=}P{-}NC_5H_{10}$, durch Erhitzen von 1 Mol. Phosphazobenzolchlorid mit 2 Mol. Piperidin dargestellt, krystallisirt in langen, dünnen, farblosen, beim raschen Erhitzen bei 202 bis 203°, beim langsamen Erhitzen erheblich niedriger schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Alkohol schwer, in Wasser und Natronlauge selbst in der Hitze nicht löslichen, in Salzsäure unter Zersetzung löslichen Nadeln. Das in analoger Weise gewonnene *Phosphazobenzolanilid*, $C_6H_5N{=}P{-}NHC_6H_5$, bildet ein krystallinisches, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol und Aether sehr schwer, in Essigäther leicht, in Wasser und Natronlauge nicht lösliches Pulver und wird durch Salzsäure in Anilin und phosphorige Säure gespalten. Es ist isomer mit dem von Michaelis und Oster[1]) beschriebenen Phosphenylphenylhydrazon, $C_6H_5P{=}N{-}NHC_6H_5$, welches durch Säuren aber in phosphenylige Säure und Phenylhydrazin gespalten wird. Versetzt man die Lösung des Phosphazobenzolanilids in Anilin mit Aether, so fällt ein weifses, krystallinisches *Pulver* von der Formel $C_6H_5N{=}P{-}NHC_6H_5 . H_2O$ aus, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 152 bis 153° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Blättchen krystallisirt. Die Constitution dieser Verbindung ist noch nicht aufgeklärt. Während das freie Phenol, wie schon oben bemerkt, das Phosphazobenzolchlorid zersetzt, setzt sich dasselbe in Benzollösung mit Phenolnatrium unter Bildung von *Phosphazobenzol-Phenoläther*, $C_6H_5N{=}P(OC_6H_5)$, um, welcher aus Benzol in kleinen, farblosen, glänzenden, bei 189 bis 190° schmelzenden, in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in heifsem Benzol leichter, in Wasser nicht löslichen Prismen krystallisirt, von Natronlauge und verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter Salzsäure aber in Phenol, Anilinchlorhydrat und phosphorige Säure übergeführt wird. Der durch Behandeln von Phosphazobenzolchlorid in Benzollösung mit trockenem Natriumäthylat gewonnene *Phosphazobenzol-Aethyläther*, $C_6H_5N{=}P(OC_2H_5)$, stellt ein dickflüssiges Oel von durchdringendem, an Phosphorigsäure-Aethyläther erinnerndem Geruch dar. Der durch Behandeln von Phosphazobenzolchlorid in Benzollösung mit trockenem Natriumbenzylat endlich dargestellte *Phosphazobenzol-Benzyläther*, $C_6H_5N{=}P(OC_7H_7) . 2H_2O$,

[1]) Amer. Chem. J. 6, 89.

bildet, aus einem Gemisch von Benzol und Aether krystallisirt, compacte, bei 105° schmelzende, in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction lösliche Krystalle. *Wt.*

A. Michaelis und H. Lösner. Ueber nitrirte Phenylarsenverbindungen[1]. — Die Verfasser erhielten *Nitrophenylarsinsäure*, $(NO_2)C_6H_4{-}AsO(OH)_2$, in folgender Weise: 80 g fein zerschnittenes Natrium und 400 ccm völlig trockener Aether wurden in einem 1 Liter fassenden, mit Rückflufskühler verbundenen Kolben gebracht, dann unter beständigem Umschütteln ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g Arsenchlorür hinzugegeben, nach ca. zehnstündiger Einwirkung filtrirt, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende *Triphenylarsin* in der vier- bis fünffachen Menge Arsentrichlorid gelöst und diese Lösung 30 Stunden im geschlossenen Rohre auf 250° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann fractionirt destillirt; von 90 bis 135° geht wenig Benzol und Arsenchlorür über, dann folgt reines Arsentrichlorid und von 250 bis 252° destillirt das reine Phenylchlorarsin. Das so gewonnene *Phenylchlorarsin* (25 g) wurde mit Wasser (100 g) übergossen und durch Einleiten eines Chlorstromes, bis alles Chlorarsin in Lösung gegangen, in *Phenylarsinsäure* übergeführt. Dieselbe wird weder von gewöhnlicher concentrirter, noch von rother, rauchender Salpetersäure verändert, dagegen durch Behandeln mit der von der Firma Valentiner u. Schwarz in Leipzig in den Handel gebrachten 100 proc. Salpetersäure[2] in die *Nitrophenylarsinsäure* übergeführt. Zu dem Ende werden am besten 10 g Phenylarsinsäure in 80 g 100 proc. Salpetersäure gelöst, die Lösung so lange gekocht, bis etwa zwei Drittel der Salpetersäure abdestillirt sind, der Rückstand in 75 g Wasser gegossen und die sich ausscheidende Nitrosäure aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Neuere Versuche ergaben, dafs die Nitrirung sich auch leicht vermittelst Salpeterschwefelsäure ausführen läfst. Die so gewonnene *Nitrophenylarsinsäure*, $(NO_2)C_6H_4{-}AsO(OH)_2$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in feinen, rhombischen Blättchen und läfst sich dadurch leicht von der in feinen, monoklinen Nadeln krystallisirenden Phenylarsinsäure unterscheiden. Sie schmilzt nicht beim Erwärmen; im Reagensrohr erhitzt, spaltet sie erst Wasser ab und verpufft dann unter Hinterlassung von voluminöser Kohle. Die Säure löst sich in heifsem Wasser viel leichter, als in kaltem; 100 Thle. Wasser von 18° lösen nur 2 Thle. Säure. In Alkohol ist die Säure ebenfalls leicht, in Benzol und Chloroform wenig,

[1] Ber. 27, 263—272. — [2] D. R.-P. Nr. 63207.

in Aether und Petroläther dagegen nicht löslich. Die wässerige Lösung der Nitrophenylarsinsäure giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Bleiacetat einen weifsen, mit Kupfersulfat einen blauen, in der Wärme unlöslichen, krystallinischen Niederschlag. Die alkalische Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleinitrat und Nickelsulfat weifse Niederschläge, mit Kobaltnitrat einen röthlichen, mit Kupfersulfat einen blauen Niederschlag. Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat geben erst in der Wärme Niederschläge. Mit molybdänsaurem Ammoniak erfolgt keine Reaction. Ein Anhydrid der Nitrophenylarsinsäure, $(NO_2)C_6H_4-AsO_2$, läfst sich nicht rein erhalten. Die Stellung der Nitrogruppe zu dem Arsensäurerest ist noch nicht bestimmt ermittelt. Von Salzen der Nitrophenylarsinsäure lassen sich die Alkalisalze nicht im krystallisirten Zustande erhalten. Das *Calciumsalz*, $(NO_2)C_6H_4-AsO_3Ca.H_2O$, bildet äufserst feine, stark glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen. Das saure *Baryumsalz*, $[(NO_2)C_6H_4-AsO(-O, -OH)]_2Ba$, scheidet sich aus der Lösung in krystallinischen Krusten ab. Das *Kupfersalz*, $(NO_2)C_6H_4-AsO_3Cu.H_2O$, wurde als krystallinischer Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz*, $(NO_2)C_6H_4-AsO(OAg)_2$, bildet ein weifses, amorphes, beim Erhitzen sehr leicht verpuffendes Pulver. Die Reduction der Nitrophenylarsinsäure zur Amidophenylarsinsäure gelang auf keine Weise. Durch 12 stündiges Erhitzen mit krystallisirter phosphoriger Säure (40 g) und Wasser auf 115° wird die Nitrophenylarsinsäure in *Dinitroarsenobenzol*, $(NO_2)C_6H_4As{=}AsC_6H_4(NO_2)$, übergeführt, welches ein gelbes, schweres, in fast allen Lösungsmitteln völlig unlösliches, beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, verpuffendes, und dabei eine sehr voluminöse Kohle hinterlassendes Pulver darstellt, durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, wieder in Nitrophenylarsinsäure übergeführt wird und sich mit Chlor, Brom und Schwefel direct verbindet. Wird Dinitroarsenobenzol in Chloroform suspendirt und Chlor bis zum völligen Verschwinden des Dinitroarsenobenzols eingeleitet, so erhält man *Nitrophenylchlorarsin*, $(NO_2)C_6H_4-AsCl_2$, in langen, bei 46 bis 47° schmelzenden Nadeln, die durch Wasser nicht verändert werden. Behandelt man in Petroläther suspendirtes Dinitroarsenobenzol mit Brom, so entsteht *Nitrophenylbromarsin*, $(NO_2)C_6H_4-AsBr_2$, welches kleine, weifse, in Petroläther schwer, in Chloroform leicht lösliche Krystalle darstellt und von Wasser nicht verändert wird. Ein Nitrophenyljodarsin konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim vorsichtigen Versetzen einer Lösung von Nitrophenylchlor-

arsin oder von Nitrophenylbromarsin in Alkali mit Salzsäure (unter Vermeidung von Erwärmung) fällt die *nitrophenylarsinige Säure*, $(NO_2)C_6H_4{-}As(OH)_2$, in weifsen Flocken aus. Dieselbe ist leicht löslich in Alkalien, schwer, aber doch merklich löslich in Alkalicarbonaten, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen bräunt sie sich und verpufft später, ohne zu schmelzen. Wird Dinitroarsenobenzol, in Wasser suspendirt, mit Schwefelblumen eine Stunde gekocht, addirt es glatt 4 At. Schwefel und man erhält *Nitrophenylarsendisulfid*, $(NO_2)C_6H_4{-}AsS_2$, durch Versetzen der Lösung mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure als weifses, in Alkohol und Benzol wenig, in Aether, Chloroform und Wasser nicht, in Ammoniak und wässerigen Alkalien leicht lösliches Pulver, welches gegen 80° schmilzt und bei höherer Temperatur verpufft. Ebenso wie durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Phenylarsinsäure, Phenylarsensesquisulfid[1]) erhalten wird, entsteht auch *Nitrophenylarsensesquisulfid*, $(NO_2{-}C_6H_4{-}As)_2S_3$, wenn man Nitrophenylarsinsäure (10 g) in Wasser (200 g) von 50 bis 60° löst, nach 12stündigem Stehen in die erwärmte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet, diese Operation im Ganzen vier Mal wiederholt, die trübe Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, vom freien Schwefel abfiltrirt und im Filtrat das Sesquichlorid als gelben, flockigen Niederschlag fällt. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit 90 proc. Alkohol erhält man es in kleinen, gelben, bei 119° schmelzenden, bei höherer Temperatur verpuffenden, in Wasser, Aether und Petroläther nicht, in Benzol leicht, in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwerer löslichen Krystallen. In Alkalien löst es sich leicht und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt. Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Nitrophenylarsinsäure übergeführt. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Nitrophenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung wird nicht allein der Arsensäurerest in einen solchen des Schwefelarsens verwandelt, sondern zugleich die Nitrogruppe zu der Amidogruppe reducirt, wobei man *Amidophenylarsensulfid*, $NH_2{-}C_6H_4{-}AsS$, erhält. Zu dem Ende löst man 20 g der Säure in ganz concentrirter Ammoniakflüssigkeit, leitet in die Lösung einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, erwärmt 11 Stunden auf dem Wasserbade, ersetzt das verdunstete Ammoniak und wiederholt die ganze Operation nochmals. Schliefslich verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf, über-

---

[1]) Schulte, Ber. 15, 1955; JB. f. 1882, S. 1068 ff.

sättigt die Lösung in der Kälte mit sehr verdünnter Salzsäure und fällt in der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das *Amidophenylarsensulfid* mit Ammoniak als sehr voluminösen, weifsen Niederschlag aus. Das Amidophenylarsensulfid bildet sich wahrscheinlich in der Weise, dafs durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrophenylarsinsäure zuerst amidophenylsulfarsinsaures Ammonium, $NH_2-C_6H_4-AsS(SNH_4)_2$, entsteht und dieses durch Säure in Amidophenylarsensulfid, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniumsalz zerfällt. Das *Amidophenylarsensulfid* bildet ein weifses, bei 182° erweichendes und bei 188° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzendes, in verdünnter Salzsäure leicht, in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Pulver. Das *salzsaure Salz*, $3NH_2C_6H_4AsS.2HCl$, ist in Salzsäure schwer löslich. Versetzt man die salzsaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, fällt das in Wasser ganz unlösliche *schwefelsaure Salz*, $(NH_2C_6H_4AsS)_3.H_2SO_4$, als weifser, amorpher Niederschlag aus. In Wasser, verdünntem Ammoniak und den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Amidophenylarsensulfid ganz unlöslich, von verdünnten Alkalien wird es sehr schwer, von concentrirten Alkalien sehr leicht gelöst. Wird es mit Salzsäure gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, indem *Amidophenylarsenchlorür*, $NH_2C_6H_4AsCl_2$, entsteht, welches aber nicht isolirt werden konnte. *Wt.*

Fr. Waga. Ueber Magnesiumdiphenyl [1]. — Das *Magnesiumdiphenyl*, $Mg(C_6H_5)_2$, wurde nach den Angaben von H. Fleck [2]) durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von 10 bis 20 g Quecksilberdiphenyl mit etwas mehr als der berechneten Menge trockenem Magnesiumpulver im luftleer gepumpten, geschlossenen Rohre auf 200 bis 210° dargestellt, und Verfasser fand, dafs ein geringer Zusatz von Quecksilberchlorid den Eintritt der Reaction beschleunigt, während Befeuchten der Masse mit wenigen Tropfen Essigäther die Reaction schon bei 180 bis 185° sicher eintreten läfst. Zusätze von Quecksilber und Magnesiummetall waren ohne wesentlichen Einflufs, während Zusätze von Chlorammonium und Quecksilberphenylchlorid entschieden hemmend auf die Umsetzung einwirkten. Nach dem Oeffnen des Rohres unter Benzol wurde das gebildete *Magnesiumdiphenyl* durch mehrmaliges Behandeln mit Benzol von dem noch beigemengten Quecksilberdiphenyl befreit und schliefslich durch Lösen in einem Gemisch von gleichen

[1]) Ann. Chem. 282, 320—333. — [2]) Daselbst 276, 129; JB. f. 1893, S. 1969; siehe auch Ph. Löhr, Ann. Chem. 261, 72; JB. f. 1890, S. 2006 ff.

Theilen Aether und Benzol und Verdunsten des Lösungsmittels im Stickstoffstrome als leichtes, weifslich gelbes, voluminöses Pulver erhalten, welches sich mit Wasser heftig zersetzt, in Benzol, Aether und Petroläther unlöslich, dagegen in heifsem Alkohol und in einem Gemisch gleicher Theile Aether und Benzol leicht löslich ist. Benzoylchlorid wirkt auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + 2\ C_6H_5COCl = MgCl_2 + 2\ C_6H_5COC_6H_5$ unter Bildung von *Benzophenon* ein. Ebenso erhält man bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + 2\ CH_3COCl = MgCl_2 + 2\ CH_3COC_6H_5$ *Acetophenon.* Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Magnesiumdiphenyl entsteht *Diphenyl* nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_5{-}C_6H_5 + MgCl_2 + SO_2$. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Magnesiumdiphenyl in Aetherbenzollösung erhält man nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + 2\ C_6H_5SO_2Cl = MgCl_2 + 2\ SO_2(C_6H_5)_2$ *Sulfobenzid,* die Ausbeute ist aber nur sehr gering; der gröfste Theil der Reactionsmasse erleidet anderweitige Umsetzungen. Die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Magnesiumdiphenyl erfolgt nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + 2\ AsCl_3 = MgCl_2 + 2\ C_6H_5AsCl_2$ unter Bildung von *Monophenylarsenchlorür.* Bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Magnesiumdiphenyl bildet sich nach der Gleichung: $Mg(C_6H_5)_2 + SnCl_4 = MgCl_2 + SnCl_2(C_6H_5)_2$ wahrscheinlich zuerst *Zinnphenylchlorid*, welches sich aber in Berührung mit Wasser nach der Gleichung: $SnCl_2(C_6H_5)_2 + H_2O = SnClOH(C_6H_5)_2 + HCl$ in das beständigere *Zinnphenylhydroxylchlorid* umwandelt. Die Einwirkung von Chloroform auf Magnesiumdiphenyl erfolgt nach der Gleichung: $3\ Mg(C_6H_5)_2 + 2\ CHCl_3 = 3\ MgCl_2 + 2\ CH(C_6H_5)_3$ unter Bildung von *Triphenylmethan.* Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung: $2\ Mg(C_6H_5)_2 + CCl_4 = 2\ MgCl_2 + C(C_6H_5)_4$ *Tetraphenylmethan* zu erhalten, gelang nicht. Auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Magnesiumdiphenyl nach der Gleichung: $3\ Mg(C_6H_5)_2 + 2\ C(C_6H_5)Cl_3 = 3\ MgCl_2 + 2\ C(C_6H_5)_4$ entstand kein Tetraphenylmethan. Die bei der Reaction entstehende röthlich braune, glänzende Krystallmasse, welche bei 150 bis 151° zum Theil in blauvioletten Nädelchen sublimirte, bestand möglicher Weise aus *Benzaurin,* $C_6H_5C({-}OH, {-}C_6H_4OH, {-}C_6H_4OH)$. Der grofse Unterschied zwischen den beiden analogen Phenylverbindungen des Quecksilbers und Magnesiums besteht in erster Linie darin, dafs die Reactionsfähigkeit des Magnesiumdiphenyls aufserordentlich viel gröfser

ist, als die des Quecksilberdiphenyls. Während bei dem letzteren die Reaction oft nur unter erhöhtem Drucke und längerem Erhitzen vor sich geht, tritt dieselbe beim Magnesiumdiphenyl ohne Ausnahme unter gewöhnlichem Drucke und fast stets unter sehr starker Selbsterhitzung ein. Und während die Quecksilberverbindung sehr oft nur eine der beiden Phenylgruppen und auch diese nicht immer leicht abgiebt, tauscht das Magnesiumdiphenyl überaus leicht beide Phenylgruppen gegen Chlor aus. *Wt.*

F. D. Chattaway. Notiz über β-Quecksilberdinaphtyl und ββ-Dinaphtyl [1]). — Verfasser erhielt *β-Quecksilberdinaphtyl* durch ungefähr 30 stündiges Kochen einer mit 5 Proc. ihres Gewichts reinen, trockenen Essigäthers und einem grofsen Ueberschufs an Natriumamalgam versetzten Lösung von β-Bromnaphtalin in ungefähr dem Dreifachen seines Gewichts an trockenem, über 140° siedendem Xylol. Das Reactionsproduct wird mit einem grofsen Ueberschufs Benzol versetzt, zum Kochen erhitzt und noch heifs von dem überschüssigen Natriumamalgam abfiltrit. Beim Erkalten krystallisirt das *β-Quecksilberdinaphtyl* aus dem Filtrate aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in weifsen, glänzenden, bei 238° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether und Alkohol fast nicht, in heifsem Benzol und seinen Homologen ziemlich leicht löslichen Blättchen. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es in der Wärme vollständig zersetzt unter Bildung der betreffenden Quecksilbersalze und anscheinend substituirter Naphtalinderivate. Wird es über rothglühenden Natronkalk destillirt, so entsteht neben anderen Producten auch *ββ-Dinaphtyl.* Dasselbe kann aber auch leicht durch Einwirkung von Natrium bei 140 bis 150° auf β-Chlornaphtalin in Xylollösung erhalten werden. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene *ββ-Dinaphtyl* krystallisirt in glänzenden, bei 187° schmelzenden, in heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Benzol und Xylol sehr leicht löslichen Tafeln. *Wt.*

P. Pigorini. Untersuchungen über das p-Quecksilberdiäthylanilin [2]). — Analog dem von A. Michaelis und J. Rabinerson [3]) beschriebenen Quecksilberdimethylanilinchlorid erhielt Verfasser *p-Quecksilberdiäthylanilinchlorid*, $Hg[-Cl, -C_6H_4N(C_2H_5)_2]$, nach der Gleichung: $Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 + HgCl_2 = 2Hg[-Cl, -C_6H_4N(C_2H_5)_2]$ durch 3 stündiges Erhitzen des von A. Piccinini [4]) zuerst

[1]) Chem. Soc. J. 65, 877—879. — [2]) Gazz. chim. ital, 24, II, 465—468. — [3]) Ber. 23, 2342; JB. f. 1890, S. 2017 ff. — [4]) Gazz. chim. ital. 23, II, 534; JB. f. 1893, S. 1971.

beschriebenen p-Quecksilberdiäthylanilins mit der äquimolekularen Menge Quecksilberchlorid und etwas Alkohol am Rückflufskühler. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in feinen, bei 164° schmelzenden, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslichen Nadeln und wird durch Kochen mit Sodalösung in das *p-Quecksilberdiäthylanilinoxyd*, $O[HgC_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, übergeführt, welches aus siedendem Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 217° sich gelb färbenden und bei 220° schmelzenden, in Wasser so gut wie gar nicht, in Benzol wenig löslichen, stark alkalische Reaction besitzenden Nadeln krystallisirt und, analog der von A. Piccinini [1]) beschriebenen Einwirkung von Natriumhyposulfit auf organische, vom Anilin sich ableitende Quecksilberverbindungen, beim Behandeln mit einer concentrirten Natriumhyposulfitlösung in der Kälte gegen Erwarten wieder p-Quecksilberdiäthylanilin liefert, welches, aus siedendem Benzol krystallisirt, in farblosen, durchsichtigen, bei 161° schmelzenden, in Alkohol und Wasser unlöslichen Nadeln erhalten wurde. *Wt.*

A. Piccinini. Untersuchungen über die von den Anilinen sich ableitenden organischen Quecksilberverbindungen [2]). — Verfasser fand, dafs die von den Anilinen sich ableitenden organischen Quecksilberverbindungen sich gegen die gewöhnlichen Reagentien ebenso verhalten, wie die anorganischen Quecksilberammoniumverbindungen. Bei den Versuchen mit Natriumhyposulfit verliefen die Reactionen ganz in der erwarteten Weise, bei den Versuchen mit Jodkalium und Bromammonium traten complicirtere Reactionen ein, indem das Quecksilberanilin im Augenblicke seiner Bildung mit dem bei den Reactionen sich bildenden Jod- und Bromquecksilber in Reaction trat unter Bildung von organischen Quecksilberverbindungen mit nur einem einzigen Benzolkern. Beim Behandeln von *p-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiammoniumacetat* [3]) mit einer siedenden, 20 proc. Natriumhyposulfitlösung wurde *p-Quecksilberanilin* [4]), $Hg(C_6H_4NH_2)_2$, in mikroskopischen, bei 173,5° schmelzenden Nädelchen erhalten. Beim Behandeln von p-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiammoniumacetat mit Jodkalium entstand *p-Quecksilberanilinjodid*, $JHgC_6H_4NH_2$, welches farblose, unter Zersetzung bei 165° schmelzende Blättchen bildet und sich von dem mit ihm isomeren p-Queck-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 457; siehe das folgende Referat. — [2]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 457—465. — [3]) A. Piccinini u. G. Ruspaggiari, Gazz. chim. ital. **22**, II, 608; JB. f. 1892, S. 2098 f. — [4]) L. Pesci, Gazz. chim. ital. **23**, II, 533; JB. f. 1893, S. 1969.

silberdiphenylenquecksilberdiammoniumjodid [1]) wesentlich unterscheidet. Das endlich bei der Einwirkung von Bromammonium auf das p-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiammoniumacetat entstehende *p-Quecksilberanilinbromid*, $BrHgC_6H_4NH_2$, krystallisirt in farblosen, bei 182° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzenden Flüssigkeit und unterscheidet sich wesentlich von dem mit ihm isomeren p-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiammoniumbromid [2]), welches schwach gelb gefärbt, amorph und unlöslich ist. Das *p-Quecksilberdiphenylendimethylquecksilberdiammoniumacetat* [3]) lieferte beim Behandeln mit Natriumhyposulfit in der Kälte in farblosen, glänzenden, bei 178 bis 179° schmelzenden Nadeln krystallisirendes p-*Quecksilbermethylanilin* [4]) und beim Behandeln mit Bromammonium bei gewöhnlicher Temperatur farblose, bei 164° unter Zersetzung theilweise schmelzende Nadeln darstellendes *p-Quecksilbermethylanilinbromid*, $BrHgC_6H_4NH(CH_3)$. Das diesem isomere p-Quecksilberdiphenylendimethylquecksilberdiammoniumbromid [5]) ist ein amorphes, gelbes, in Alkohol unlösliches, bei 120° zu einer violetten Flüssigkeit schmelzendes Pulver. Das *p-Quecksilberdiphenylentetramethylquecksilberdiammoniumacetat* [6]) gab beim Behandeln mit einer siedenden Natriumhyposulfitlösung *Quecksilberdimethylanilin* [7]), $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, welches aus Benzol in kleinen farblosen, bei 169° schmelzenden Prismen krystallisirt, beim Behandeln mit Jodkalium bei 60° *p-Quecksilberdimethylanilinjodid*, $JHgC_6H_4N(CH_3)_2$, welches in Aethyl- und Methylalkohol lösliche, unter Zersetzung zwischen 174 und 195° schmelzende Nädelchen bildet, und endlich beim Behandeln mit Bromammonium *p-Quecksilberdimethylanilinbromid*, $BrHgC_6H_4N(CH_3)_2$, giebt, welches, aus Benzol krystallisirt, farblose, silberglänzende, unter Zersetzung bei 195° schmelzende Blättchen darstellt. Aus dem *p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumacetat* [8]) wurde beim Behandeln mit einer 20proc. Natriumhyposulfitlösung bei 60° *Quecksilberäthylanilin* [9]) erhalten, welches aus Benzol in glänzenden, bei 166° schmelzenden Täfelchen krystallisirt, und ferner beim Behandeln mit Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger oder alkoholischer Lösung *p-Quecksilberäthyl-*

[1]) L. Pesci, Gazz. chim. ital. 23, I, 381. — [2]) Daselbst, S. 382. — [3]) L. Pesci, daselbst 22, II, 33; JB. f. 1892, S. 2099 f. — [4]) L. Pesci, Gazz. chim. ital. 23, II, 533; JB. f. 1893, S. 1969. — [5]) L. Pesci, Gazz. chim. ital. 22, II, 34; JB. f. 1892, S. 2099 f. — [6]) L. Pesci, Gazz. chim. ital. 23, II, 522; JB. f. 1893, S. 1969. — [7]) Schenck u. Michaelis, Ber. 21, 1501; JB. f. 1888, S. 2224 ff. — [8]) G. Ruspaggiari, Gazz. chim. ital. 23, II, 545; JB. f. 1893, S. 1973. — [9]) l. c.

anilinjodid, $JHgC_6H_4NH(C_2H_5)$, gewonnen, welches, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 137° schmelzende Nädelchen bildet. Beim Behandeln des p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumacetats mit Bromammonium wurde nur eine gelbe, sehr leicht veränderliche, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung erhalten, die nicht analysirt werden konnte. Das *p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumacetat* [1]) endlich lieferte beim Behandeln mit einer 20proc. Natriumhyposulfitlösung in der Kälte *p-Quecksilberdiäthylanilin* [2]), welches aus Benzol in kleinen, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisirt, beim Behandeln mit Jodkalium in der Kälte *p-Quecksilberdiäthylanilinjodid*, $JHgC_6H_4(C_2H_5)_2$, welches aus alkoholischer Lösung in langen, farblosen, bei 120° schmelzenden Nadeln erhalten wird, und mit Bromammonium *p-Quecksilberdiäthylanilinbromid*, $BrHgC_6H_4N(C_2H_5)_2$, giebt, welches, aus Alkohol krystallisirt, sehr feine, farblose, bei 154,5° schmelzende Nadeln darstellt. *Wt.*

G. Périer. Ueber neue Organometallverbindungen [3]). — Verfasser hat schon früher [4]) eine Anzahl von Verbindungen von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit aromatischen Körpern von der allgemeinen Formel $R_2Al_2Cl_6$ beschrieben. Er erhielt jetzt durch vorsichtiges Erhitzen von frisch bereitetem, wasserfreiem Aluminiumchlorid (1 Mol.) mit Acetanilid (2 Mol.) für sich oder in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff die *Verbindung von Acetanilid und Aluminiumchlorid*, $(C_8H_9NO)_2 . Al_2Cl_6$, in Gestalt einer weifsen, krystallinischen Masse, welche sich an der Luft unter Salzsäureentwickelung verändert, in Berührung mit Wasser in Acetanilid und Aluminiumchlorid zerfällt, unter einer Schicht von mit Salzsäuregas gesättigtem Schwefelkohlenstoff bei ca. 40° schmilzt, in allen Lösungsmitteln, welche sie nicht zersetzen, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Chloroform u. s. w. unlöslich ist, und sich zwar ohne Thonerdeabscheidung und Gasentwickelung in absolutem Alkohol löst, dabei aber sich dissociirt. Die in analoger Weise dargestellte *Verbindung von Butyranilid mit Chloraluminium*, $(C_{10}H_{13}NO)_2 . Al_2Cl_6$, bildet einen gelblichweifsen, körnigen Niederschlag und zersetzt sich mit Wasser unter Rückbildung von Butyranilid. Die *Verbindung von p-Acettoluid mit Aluminiumchlorid*, $(C_9H_{11}NO)_2 . Al_2Cl_6$, erhält man als weifse Masse, welche sich an der Luft unter Salzsäureentwickelung

[1]) A. Piccinini, Gazz. chim. ital. **23**, II, 535; JB. f. 1893, S. 1971. — [2]) A. Piccinini, Gazz. chim. ital. **23**, II, 541; JB., l. c. — [3]) Compt. rend. **119**, 90—92. — [4]) Daselbst, S. 1892 u. 1893; JB. f. 1892, S. 2094; f. 1893, S. 1974 f.

dissociirt und durch Wasser unter Rückbildung von p-Acettoluid zersetzt wird. Auch *m-Brom-p-acettoluid* giebt mit Aluminiumchlorid eine *Doppelverbindung* von der Formel $(C_9H_{10}BrNO)_2 . Al_2Cl_6$, welche sich an der Luft zersetzt. Ebenso wie das wasserfreie Aluminiumchlorid verbindet sich auch das wasserfreie Eisenchlorid mit Säureamiden, und die hier entstehenden Doppelverbindungen sind wahrscheinlich auch nach der Formel $R_2Fe_2Cl_6$ zusammengesetzt. *Wt.*

Eiweifsstoffe.

H. J. Hamburger. Ueber die Bestimmung des osmotischen Druckes eiweifshaltiger Flüssigkeiten mittelst der Erniedrigung des Gefrierpunktes[1]). — Bei dem grofsen Interesse, welches die Kenntnifs vom osmotischen Drucke auch für die Biologie darbietet, ist es wichtig, die Methoden zur Bestimmung desselben unter einander zu vergleichen; dies hat nun Hamburger gethan und zwar hat er einerseits am Blutserum vom Pferde, andererseits an einem pleuritischen Exsudate vom Pferde die Bestimmungen sowohl nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung, als auch nach der Blutkörperchen-Methode vorgenommen. Dabei hat sich eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung der Resultate ergeben. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dafs, wenn der Gefrierpunkt einer mit Wasser stark verdünnten serösen Flüssigkeit ermittelt wird, derselbe unverhältnifsmäfsig tief liegt, so dafs aus der gefundenen Erniedrigung des Gefrierpunktes der verdünnten Flüssigkeit nicht ohne Weiteres auf die der unverdünnten Flüssigkeit geschlossen werden darf. Im Allgemeinen ist die Gefrierpunkts-Methode für die Bestimmung des osmotischen Druckes eiweifshaltiger Flüssigkeiten sehr zu empfehlen. *Ld.*

C. Matignon. Ueber die bei der Verbrennung der Eiweifsstoffe im Organismus entwickelte Gesammtenergie[2]). — Matignon hat die Verbrennungswärmen der Harnsäure und ihrer Oxydationsproducte bestimmt; die Kenntnifs derselben erlaubt, gewisse Punkte bezüglich der Production der thierischen Wärme zu präcisiren. 337 g Eiweifs liefern bei der Verbrennung zu Kohlendioxyd, Wasser, Stickstoff und Schwefelsäure + 1920 cal., bei der Verbrennung zu 2 Mol. Harnstoff, Kohlendioxyd, Wasser, Schwefelsäure 1617 cal., bei der Verbrennung zu 1 Mol. Harnsäure,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 67—79. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 568—571.

Kohlendioxyd, Wasser, Schwefelsäure 1458,6 cal. Die zweite Art entspricht groſsentheils der Eiweiſsverbrennung bei den Säugethieren, und dabei wird etwa um ein Sechstel weniger Wärme producirt, als bei der ersten Art. Die dritte Art der Verbrennung liefert um ein Viertel Wärme weniger, als die erste und um ein Achtel weniger, als die zweite. Nach der dritten Art findet die Eiweiſsverbrennung wesentlich bei den Schlangen und Vögeln statt. Bei den Schlangen geht die Verbrennung langsam vor sich, es resultirt daher eine geringe Wärmeproduction; die Körpertemperatur der Vögel ist aber höher, als die der Säugethiere, die Vögel müssen daher, um den Verlust auszugleichen, mehr Material verbrennen, oder einen Theil desselben nach der ersten Art verbrennen. *Ld.*

W. Ramsden. Die Coagulirung von Eiweiſskörpern auf mechanischem Wege [1]). — Die Ergebnisse der ausführlichen Versuche des Verfassers sind, wie folgt, zusammenzufassen. Die untersuchten coagulirbaren Eiweiſskörper — *Eieralbumin*, *Eierglobulin*, *Vitellin*, *Serumalbumin*, *Serumglobulin*, *Fibrinogen*, *Lactalbumin*, *Myosinogen*, *Kartoffeleiweiſs* und *vegetabilisches Vitellin* aus Kürbissamen — zeigen alle die gleiche Eigenschaft, beim Schütteln ihrer Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sich in coagulirtem Zustande auszuscheiden. Ebenso verhalten sich Lösungen von *Alkalialbuminat* und von *Caseïnogen* in Kalkwasser, welche in der Siedehitze nicht coaguliren. Die Abscheidung des Hühnereiweiſses ist fast quantitativ. Durch besondere Versuche wurde gezeigt, daſs die Abscheidung in sauren Lösungen besonders leicht, aber auch deutlich in neutralen und alkalischen eintritt, daſs sie unabhängig von der Anwesenheit von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure ist, daſs sie gleich gut im Vacuum eintritt, an die Anwesenheit von Calciumsalzen nicht gebunden ist und augenscheinlich nur durch die mechanische Erschütterung bewirkt wird. Das mechanische Coagulum ist von dem in der Hitze erhaltenen in Eigenschaften und Zusammensetzung verschieden. In frischem, alkalischem Blutserum ist die Gerinnung sehr gering, weil sie, kaum entstanden, sofort sich wieder auflöst. Dementsprechend giebt eine alkalische, mit Ammoniumsulfat halb gesättigte Lösung von Serumalbumin beim Schütteln eine reichliche Ausscheidung fibrinartiger Körper, die sich indessen beim Zufügen von Wasser wieder auflösen. Wegen dieser Fähigkeit, sich wieder aufzulösen, betrachtet Verfasser

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 517—534.

diese Ausscheidungen als „Agglomerate von ungeänderten Serum-Albumin-Molekülen“, und die unlöslichen, mechanischen Coagula bilden eine weitere Stufe des Processes von Molekularaggregation. Die mechanischen Coagula unterscheiden sich von den in der Hitze erhaltenen durch ihre leichtere Quellbarkeit mit Säuren und Basen und ihre Veränderlichkeit bei 100°. Hierin und auch in ihrer Structur ähneln sie dem Fibrin, sie sind häufig häutchenartig und mitunter von netzartigem Aussehen. Beim circulirenden Blute treten, ebenso bei eiweiſshaltigem Urin, mechanische Gerinnungen aus den gleichen Ursachen, wie beim alkalischen Blutserum, nicht auf. Abgesehen von anderen weist Verfasser schlieſslich noch auf den Punkt hin, daſs es bei der Untersuchung von Lösungen der Eiweiſskörper von Bedeutung ist, mechanische Störungen möglichst zu vermeiden. Im anderen Falle ist es schwierig, eine Lösung zu erhalten, welche frei von Coagulum ist. Beim Filtriren soll das Filtrat nicht in das Gefäſs hineintropfen, sondern langsam an den Wänden entlang flieſsen. *Kp.*

F. W. Tunnicliffe. Ueber den Einfluſs des Natriumoxalates auf die durch Hitze und Alkohol erzeugte Coagulation des Blut- und Eiereiweiſses [1]). — Verfasser versetzte klare Lösungen von Blut- und Eiereiweiſs zur einen Hälfte mit einer 1 proc. Natriumoxalatlösung, zur anderen Hälfte mit der gleichen Menge Wasser und beobachtete, daſs sich die mit Oxalat versetzte Lösung milchartig trübte. Wurden gleiche Mengen beider Lösungen durch Erhitzen oder durch Zusatz von Alkohol coagulirt, so ergab sich, daſs die mit Natriumoxalat versetzte Lösung nur milchartig getrübt blieb, während in der anderen eine deutliche Coagulation bis zur Undurchsichtigkeit eintrat. Ein Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Natriumoxalat versetzten Lösung stellte deren Fähigkeit, zu coaguliren, wieder her und zwar bis zu dem ursprünglichen Grade. Die Versuche zeigten somit, daſs die auf Zusatz von Natriumoxalat eintretende, theilweise Bindung des in dem Eier- und Bluteiweiſs enthaltenen Calciums einen deutlichen Einfluſs auf die von einem bestimmten Gewicht Eiweiſs zu erzeugende Caogulationsmenge ausübt. Dieser Einfluſs ist beim Eiereiweiſs stärker, als beim Bluteiweiſs. *Kp.*

E. Riegler. Asaprol, ein Reagens auf Eiweiſs, Albumosen, Peptone und Pepsin [2]). — *Asaprol*, *β-Naphtol-α-monosulfosaures Calcium*, ein weiſses bis leicht röthlich gefärbtes, geruchloses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, zeigt mit Eiweiſs-

[1]) Centralbl. f. Physiol. 8, 387—391. — [2]) Wien. klin. Wochenschr. 7, 981.

körpern folgende Reactionen. Eine mit Salzsäure angesäuerte Eiweifslösung wird durch Asaprol gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erwärmen nicht. Mit Salzsäure angesäuerte Lösungen von *Albumosen*, *Peptonen* und *Pepsin* werden gleichfalls durch Asaprol gefällt; der Niederschlag verschwindet jedoch beim Erwärmen, erscheint aber beim Erkalten wieder. In neutraler Lösung werden die genannten Substanzen nicht gefällt. Die Reaction ist sehr empfindlich und zeigt noch 0,01 Proc. der Eiweifskörper an. Zum Nachweis von Eiweifs im Urin verfährt man so, dafs man zu 4 ccm Urin 1 bis 2 Tropfen Salzsäure und 10 Tropfen Asaprollösung setzt. Selbst Spuren von Eiweifs geben sich durch eine deutliche Trübung noch zu erkennen. *Kp.*

Bogomolow. Anwendung von Farbstoffen zur Erkennung und Unterscheidung verschiedener Eiweifsarten[1]. — Verfasser gelangte auf Grund seiner Versuche zu folgenden Ergebnissen. Für das *Albumin* ist die Färbung mit Korallin charakteristisch; der gelbe Farbstoff wird blaurosa. Das *Myosin* hebt den Dichroismus der in das Grüne spielenden Farben auf, giebt dem Methylenblau und Gentianaviolett einen blauen Ton, färbt das Methylgrün ausgesprochen dunkelgrün und das Eosin und Floxin himbeerroth. *Pepton* giebt mit Congo einen orangerothen Niederschlag, verändert ohne Aufhebung des Dichroismus den Farbenton des Eosins, ebenso den des Methylgrüns, Safranins und Korallins. Das letztere wird in Pulverform orangegelb gefärbt, in Lösung entfärbt. Mit Floxin entstehen himbeerfarbene Flocken. *Nucleoalbumin* färbt sich mit Eosin orange, mit Methylgrün grün und mit Gentianaviolett blau. Durch *Syntonin* wird Congo braun, Safranin gelb, Korallin röthlich-gelb, Methylgrün grün gefärbt. Für das *Alkalialbuminat* sind charakteristisch die Rosaviolettfärbung mit Eosin, Kirschviolettfärbung mit Korallin, mit Safranin und Floxin keine Farbänderung, mit Congo Rosa-Schimmer. *Fibrin* färbt sich mit allen Farben, am schlechtesten mit Säurefuchsin. Im Anschlufs hieran wird auf ähnliche Untersuchungen von Zenoni hingewiesen, welcher mit Hülfe von Safranin im Spectrum *Albumin* (Rothfärbung) und *Mucin* (Gelbfärbung) nachweisen und unterscheiden konnte. *Oxyhämoglobinkrystalle* von Hund und Pferd werden durch verdünnte Farbstofflösungen theils ohne Aenderung der Gestalt fast vollkommen entfärbt, theils am oberen und unteren Ende zerstört, so dafs an Hämatoidinkrystalle erinnernde Rhomben entstehen. *Methämoglobin* und *Hämoglobin*

---

[1] Deutsche Chemikerzeit. 9, 324.

werden dagegen von einer ganzen Anzahl Farbstoffe gefärbt. Krystallisirtes Oxyhämoglobin färbt sich, unter dem Deckgläschen verrieben, nach Zusatz von Rubin roth, Hämoglobin violett. *Kp.*

M. Nencki. Bemerkungen über die sogenannte Asche der Eiweifskörper [1]). — Verfasser theilt nicht die bis jetzt fast allgemeine Vorstellung, dafs die in den Eiweifskörpern enthaltenen Mineralbestandtheile, wie Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Phosphorsäure, Chlor, welche beim Veraschen selbst der gereinigten Eiweifsstoffe zurückbleiben, nur zufällige, schwer zu entfernende Verunreinigungen des idealen aschefreien Albumins sind. Er ist im Gegentheil der Meinung, dafs diese Bestandtheile, gleich wie das Eisen im Hämoglobin, nicht allein einen wesentlichen Bestandtheil im Molekül der verschiedenen Eiweifsstoffe ausmachen, sondern dafs ihnen auch eine bestimmte functionelle Bedeutung in den lebendigen pflanzlichen oder thierischen Organismen zukommt. Es ist beabsichtigt, auf gleiche Weise wie das Chlor, dessen eigenthümliche Vertheilung in den Organen des Thierkörpers Verfasser bereits nachgewiesen hat, auch die Phosphorsäure und die übrigen Mineralstoffe in den einzelnen Organen zu bestimmen, um durch eine solche Topographie dieser Stoffe wichtige Anhaltspunkte zur Erklärung der verschiedenen Stoffwechselvorgänge in den einzelnen Organen zu erhalten. Verfasser nimmt an, dafs aufser dem organisirten Eiweifs in den thierischen Säften und dem Zellinhalt gelöste Proteïnsubstanzen vorhanden sind, welche darin lange persistiren und im Gegensatz zu dem dem Zerfall anheimfallenden Nahrungseiweifs als *functionelle Proteïne* zu bezeichnen sind. Interessant sind in dieser Hinsicht auch die von Liebermann in drüsigen Organen aufgefundenen *Lecithalbumine*, Verbindungen von Lecithin mit Eiweifsstoffen, welche intensiv sauer reagiren und daher beträchtliche Mengen von Basen zu binden vermögen. *Kp.*

St. Bondzyński und L. Zoja. Ueber die Oxydation der Eiweifsstoffe mit Kaliumpermanganat [2]). — Im Anschlusse an die Untersuchung von Maly [3]) wurde krystallisirtes Eieralbumin mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die Elementaranalyse des Oxydationsproductes ergab Zahlen, die den von Maly für seine Oxyprotsulfonsäure gefundenen nahe stehen. Die Annahme, dafs das Oxydationsproduct einheitlich ist und das ungespaltene Eiweifsmolekül beibehalten hat, führt auf den Gedanken, dafs verschiedene

[1]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34, 334—337. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 225—238. — [3]) JB. f. 1885, S. 1777.

Eiweifsarten bei gleicher Behandlung verschiedene Oxydationsproducte geben. Es wurde daher auch krystallisirtes Pferdeblut-Hämoglobin und Caseïn oxydirt. Das Oxydationsproduct des Hämoglobins wurde in fünf Fractionen zerlegt, die gleichen Stickstoffgehalt, aber gewisse Differenzen im Kohlenstoffgehalt zeigten. Hämoglobin scheint mehr Permanganat zu erfordern, als Eieralbumin. Das Oxydationsproduct des Caseïns wurde in zwei Fractionen zerlegt, die verschieden zusammengesetzt waren. Das Verhältnifs vom Kohlenstoff zum Stickstoff im Oxydationsproducte gleicht dem des Caseïns; die auffallende Abnahme des Wasserstoffgehaltes deutet darauf hin, dafs die Oxydation beim Caseïn anders verläuft, als bei den beiden anderen Eiweifsstoffen. Der Phosphor wurde bei der Oxydation nicht abgespalten. *Ld.*

V. Vedrödi. Die Zersetzung der Albuminate durch die Hydrate der Alkalien [1]). — Vedrödi hat, in der Meinung, dafs vielleicht durch Kochen der Eiweifskörper mit Natronlauge deren Gesammtstickstoff bestimmt werden könne, Versuche mit Hühnereiweifs, Caseïn, Kleber uud Leim angestellt; dieselben haben ergeben, dafs beim Kochen der Eiweifskörper und des Leims mit Natronlauge Ammoniak gebildet wird, dafs die Zersetzung aber so langsam vor sich geht, dafs sich eine Methode zur quantitativen Ermittelung nicht darauf gründen läfst. *Ld.*

W. Palladin. Beiträge zur Kenntnifs der pflanzlichen Eiweifsstoffe [2]). — Verfasser beschreibt zunächst das *Pflanzen-Vitellin*, welches er durch Ausziehen der Samen der gelben Lupine mit Chlornatrium- oder Salmiaklösung und Dialysiren der Lösung erhalten hat. Nach seinen Eigenschaften, seiner Löslichkeit, Fällbarkeit, seiner Coagulationstemperatur und seinen Reactionen nimmt das *Vitellin* eine mittlere Stellung zwischen den Globulinen und den Albumosen ein; es ist eine Albumose mit einigen Eigenschaften des Globulins. Das *Pflanzenmyosin*, welches Weyl in den Chlornatrium-Auszügen der Samen verschiedener Pflanzen aufgefunden hat, erwies sich nach den Versuchen des Verfassers als eine *Kalkverbindung des Vitellins.* Desgleichen erscheint die Annahme, dafs in den Pflanzen auch wasserlösliche Pflanzen-Albumosen existiren, nach den angestellten Versuchen zweifelhaft. Dagegen erhielt Verfasser aus den Chlornatrium-Auszügen der Samen und besonders der Samen von Sinapis nigra eine stickstoffhaltige, weifse, pulverförmige Substanz, welche anscheinend im Pflanzenreich eine weite Verbreitung hat und die Untersuchung

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 338—340. — [2]) Zeitschr. Biolog. 31, 191—202.

der Eiweifsstoffe sehr erschwert. Sie ist in Wasser und Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren aber leicht löslich. Die verdünnte, essigsaure Lösung der Substanz trübt sich beim Erwärmen und erweckt daher den Anschein, als ob man es mit einem Eiweifskörper zu thun habe. Es ist sehr schwierig, bei der Dialyse ganz reine Eiweifsstoffe ohne mehr oder weniger grofse Beimischung dieser unbekannten Substanz zu gewinnen. Sie entwickelt beim Schmelzen mit Aetzkali einen Geruch nach Indol und Dämpfe, welche Lackmuspapier bläuen, giebt indessen nicht die Reactionen der Eiweifskörper. Schliefslich ist nach Ansicht des Verfassers die Zahl der bisher angenommenen Pflanzeneiweifsstoffe gröfser, als die Zahl der in den Pflanzen wirklich existirenden.

Kp.

Leon Lilienfeld. Ueber proteïnähnliche Substanzen [1]). — Nach einer Beobachtung von Curtius und Göbel spaltet sich der Glycocolläthylester spontan zum Theil in Alkohol und Glycocollanhydrid, zum Theil entsteht daneben eine neue Base, welche die Biuretreaction giebt. Verfasser hat beobachtet, dafs sich diese Base oder vielmehr ihr Carbonat leicht bildet, wenn man den Ester mit Kaliumbisulfat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit zu einer festen röthlichen Masse erstarrt ist, die sich mit Fehling'scher Lösung violettroth färbt. Daneben liefs sich die Entstehung von Dimethylamin und Aethyläther feststellen. Der freien Base kommt die Zusammensetzung $C_4H_9N_3O_2$ zu, und Verfasser hält sie für *Biuretdimethylen* oder *Diamidoacetimid*,

$$NH<\begin{matrix}COCH_2NH_2\\COCH_2NH_2\end{matrix},$$

womit die Biuretreaction übereinstimmen würde. Wird das kohlensaure Salz dieser Base mit Wasser erhitzt, so zersetzt es sich, wie schon Curtius und Göbel beobachteten, unter Abscheidung einer flockigen Substanz, welche nach dem Abfiltriren eine Gallerte bildet und nach dem Trocknen wie Leim zusammenschrumpft. Die trockne Substanz ist in Wasser kaum löslich, quillt aber in demselben auf, wie Leim; mit Kupfersulfat und Natronlauge giebt sie Violettfärbung, sie ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, dagegen in Pepsin-Salzsäure leicht löslich. In ihrer Zusammensetzung stimmt sie annähernd mit derjenigen des Leims aus Hirschhorn nach Mulder's Analyse überein. In ihrem Verhalten weist die Substanz grofse Aehnlichkeit mit den

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894. S. 383—386.

Proteïnen und namentlich mit dem Glutin auf. Verfasser hat ferner die *Ester* des *Leucins*, *Tyrosins* und der *Asparaginsäure* dargestellt, indem er in die alkoholische Suspension der Säuren Salzsäure leitete und die erhaltenen salzsauren Ester durch Behandlung mit Silberoxyd in die freien Ester überführte. Der *Ester des Leucins* ist eine hellgelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirt, der *Tyrosinester* ist krystallisirt, der *Asparaginsäureester* bereits von Curtius dargestellt. Wenn diese Ester mit der oben beschriebenen Base condensirt werden, so entstehen Substanzen, welche noch näher zu untersuchen sind, hinsichtlich ihrer Reactionen indessen, Biuretreaction, Millon's Reaction, Xanthoproteïnreaction, Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure u. s. f., an Proteïnkörper, namentlich an peptonartige Substanzen erinnern. *Kp.*

Leon Lilienfeld. Zur Chemie der Eiweifskörper [1]). — Verfasser hat die im vorstehenden Referat beschriebene, durch Condensation von Glycocollester entstehende Base und ihr eigenthümliches leimartiges Umwandlungsproduct weiter untersucht. Durch Behandlung des letzteren mit Salzsäure in der Wärme entsteht ein salzsaures Salz, welches nach Umlösen aus verdünntem Alkohol in seinen Eigenschaften wie in seiner elementaren Zusammensetzung die gröfste Aehnlichkeit mit den von C. Paal dargestellten Glutinpeptonchlorhydraten besitzen soll. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zeigt die von Paal für die natürlichen salzsauren Glutinpeptone angegebenen Löslichkeits- und Fällungsreactionen. Ferner hatte Verfasser durch Condensation von Glycocollester mit den *Estern des Leucins und Tyrosins* — der letztere krystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmelzp. 108 bis 109,5° — eine Substanz erhalten, welche er nunmehr als einen synthetischen Peptonkörper anspricht, da sie in ihren Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihren Spaltungsproducten eine grofse Uebereinstimmung mit den wasserlöslichen Peptonen oder Albumosen zeigt. Aus seiner wässerigen Lösung wird der Körper durch Alkohol, ammoniakalisches Bleiacetat, Sublimat, Gerbsäure, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure und durch Pikrinsäure gefällt, er giebt die Millon'sche, die Xanthoproteïnsäure-Reaction, die Reactionen von Adamkiewicz und von Liebermann, die Biuretprobe und die Reaction mit Schwefelsäure und Zucker. Die

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 555—558.

Substanz hat Peptongeschmack und verkohlt mit dem für Eiweifs charakteristischen brenzligen Geruch. Durch Condensation der Glycinbase mit den beiden vorerwähnten Estern bei Gegenwart von geringen Mengen Formaldehyd und durch nachherige Behandlung mit einem nicht näher bezeichneten Condensationsmittel will Verfasser schliefslich ein Product synthetisch gewonnen haben, welches sich ganz wie natives Eiweifs verhalten soll. *Kp.*

St. Bondzyński und L. Zoja. Ueber die fractionirte Krystallisation des Eieralbumins[1]). — Eiereiweifs wurde nach dem Verfahren von Hofmeister[2]) der fractionirten Krystallisation unterworfen, die einzelnen Fractionen wurden aus Ammoniumsulfatlösung umkrystallisirt. Für die Analyse wurden die Krystalle in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, nach 24 Stunden mit viel Wasser verdünnt, der Niederschlag mit Wasser sehr gut ausgewaschen, dann mit Alkohol und Aether behandelt. Es wurden folgende Werthe erhalten:

	Fraction Aa_2	Fraction Ba_2	Fraction Ab_2	Fraction Bf_2	
C . . .	52,44	52,33	52,39	52,07	Proc.
H . . .	7,26	7,13	6,95	6,98	"
N . . .	15,58	15,47	15,11	15,29	"
S . . .	—	1,614	1,70	1,693	"
O . . .	—	23,48	23,85	23,97	"

Die Differenzen liegen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen, aus ihnen kann die verschiedene Löslichkeit der Fractionen nicht erklärt werden. Unerklärt bleiben auch die grofsen Differenzen zwischen diesen und älteren Analysenresultaten. Bei der Bestimmung der Coagulationstemperatur und des Drehungsvermögens ergaben sich nicht unbedeutende Differenzen zwischen den einzelnen Eiweifsfractionen. Es wurde auch von der Fraction Ba_2 eine Aschenbestimmung ausgeführt, dieselbe ergab 0,55 Proc. Calciumphosphat, welches wahrscheinlich an das Eiweifs chemisch gebunden ist. Versuche, aus Eierglobulin, sowie aus Blutserum Krystalle von Eiweifs zu erhalten, führten nicht zu dem angestrebten Ziele; aus einem eiweifsreichen Harn wurden nach dem beschriebenen Verfahren nur kuglige Gebilde erhalten. *Ld.*

E. Harnack. Zur Frage des krystallisirten und aschefreien Albumins[3]). — Harnack erklärt gegenüber Bondzyński und Zoja[4]), dafs er gegen Hofmeister's Eiweifskrystalle nie Vorwürfe erhoben habe; doch habe er die Thatsache mitgetheilt,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 1—18. — [2]) JB. f. 1889, S. 2073. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 299—300. — [4]) Siehe das vorangehende Referat.

dafs es ihm, von aschefreiem Albumin ausgehend, zwar gelungen sei, krystallisirte Verbindungen mit schwefelsaurem Ammonium zu erhalten, die aber eiweifsarm und ammoniakreich waren. Darin stimmt er bei, dafs nach seiner Methode Kalkphosphat abgespalten wird, das an das Eiweifs chemisch gebunden ist. *Ld.*

J. J. Frederikse. Einiges über Fibrin und Fibrinogen[1]). — Alex. Schmidt[2]) hält noch immer seine Meinung von einem genetischen Zusammenhange von Fibrin und Paraglobulin fest, indem er behauptet, das Gewicht des Fibrins wächst in geradem Verhältnisse mit dem Gehalte der betreffenden Flüssigkeit an Paraglobulin. Frederikse hat nun durch neue einwandfreie Versuche nachgewiesen, dafs das Paraglobulin nicht eine Vermehrung des Fibrins bedinge und er hält die Fibrinbestimmungen A. Schmidt's für fehlerhaft, weil bei denselben das Fibrin nicht genügend gereinigt wurde. Frisch bereitetes Paraglobulin wirkt auf das Fibrin nicht lösend ein, erst wenn es einige Tage unter Wasser aufbewahrt war, löst es etwas Fibrin auf. Ganz reines Fibrin enthält Kalk und auch Eisen, und wurden für 100 Gewichtstheile trockenen Fibrins 0,064 bis 0,1003 Gewichtstheile Calciumoxyd gefunden; damit sind also frühere Angaben bestätigt. Die Beobachtung Lilienfeld's[3]), dafs sich bei der Pepsinverdauung des Fibrinogens ein phosphorhaltiger Niederschlag ausscheidet, kann Frederikse nicht bestätigen; dagegen bestätigt er die Beobachtung, dafs Essigsäure in reiner Fibrinogenlösung einen Niederschlag erzeugt, der, in wenig Alkali gelöst, ohne Mithülfe von Nucleoalbumin, durch Chlorcalcium zur Gerinnung gebracht wird. Die Essigsäure spaltet das Fibrinogen in einen löslichen und in einen unlöslichen Eiweifsstoff. *Ld.*

F. Mittelbach. Ueber die specifische Drehung des Fibrinogens[4]). — Das aus Pferdeblut dargestellte und gereinigte *Fibrinogen* ergab im Mittel von vier Bestimmungen $[\alpha]_D = -52,5^0$. Fibrinogenlösung wird durch Zusatz des drei- bis vierfachen Volumens gesättigter Kochsalzlösung, sowie durch halbe Sättigung mit schwefelsaurem Ammonium vollständig ausgefällt. Bei geringem Zusatz von Essigsäure zur alkalischen Lösung in Steinsalz wird Fibrinogen gefällt und im Ueberschufs der Säure klar gelöst. Mittelbach's Beobachtungen über die Hitzecoagulation des Fibrinogens stimmen mit Hammarsten's Angaben nur zum Theil

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 143—163. — [2]) Zur Blutlehre, Leipzig 1892. — [3]) Verhandl. der physiol. Gesellschaft, Berlin 1893. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 289—298.

überein. Lösungen von 0,1 bis 0,5 Proc. Fibrinogen in 1- bis 2 proc. Salzlösungen trüben sich bei 53°, die Coagulation ist bei 56° beendet; dann lassen sich im Filtrate nur Spuren von Eiweifs nachweisen, die Fibrinogen sind. Eine deutliche Spaltung des Fibrinogens bei der Coagulation hat Mittelbach nicht wahrgenommen. Diese Differenz gegenüber Hammarsten's Angaben kann in der Veränderlichkeit des Fibrinogens, in der Verschiedenheit der Präparate, endlich auch in der verschiedenen Concentration der benutzten Lösungen liegen. *Ld.*

Arthus. Untersuchungen über einige Albuminoide. Die Classe der Caseïne, die Familie der Fibrine[1]). — Die *Caseïne* sind unlöslich in destillirtem Wasser, löslich in Alkalien, alkalischen Erden, Alkaliphosphaten, Fluornatrium, Kaliumoxalat, Ammoniumoxalat. Sie werden gefällt durch Ammoniumsulfat und Magnesiumsulfat, bis zur Sättigung eingetragen. Die Caseïne sind nicht coagulirbar. Das *Fibrin* ist unlöslich in Wasser, löslich in Salzlösungen, in denen es durch Hitze coagulirt wird; diese Lösungen enthalten zu Folge der Annahme einiger Autoren zwei Eiweifskörper, welche bei 55° resp. 70° coaguliren. In Fluornatriumlösung löst sich das Fibrin; diese Lösung coagulirt bei 52 bis 56° und dann bei 64 bis 75°, dies beruht darauf, dafs das Fibrin bei 56° in zwei verschiedene Eiweifsstoffe gespalten wird; ebenso verhält sich das Fibrinogen. *Ld.*

A. Béchamp. Ueber das Caseïn und den organischen Phosphor des Caseïns[2]). — Béchamp will beweisen, dafs das *Caseïn* ein organischer Grundstoff und phosphorhaltig ist. Er giebt eine kurze Uebersicht seiner früheren Arbeiten, beschreibt dann ein Verfahren zur Darstellung von reinem Caseïn, dessen physikalische und chemische Eigenschaften und die Ergebnisse von Schwefel- und Phosphorbestimmungen, für welche er eine gewogene gröfsere Menge Caseïn unter Zusatz von Wismuthnitrat einäscherte. Er fand im Mittel 0,752 Proc. Phosphor und 0,043 Proc. Schwefel. Da der Aschengehalt des analysirten Caseïns nur 0,132 Proc. betrug, so mufs der gröfste Theil des gefundenen Phosphors in organischer Bindung vorhanden sein. Beim Erhitzen des Caseïns auf 140° entsteht ein unlöslicher Körper, der nur 0,4492 Proc. Phosphor bei der Analyse ergab. Der in der Milch vorhandene phosphorsaure Kalk ist mit organischer Substanz zu einer löslichen Verbindung vereinigt. Die Differenzen, welche die vorliegenden Schwefel- und Phosphorbestimmungen gegenüber den älteren

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 101—105. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 152—176.

Analysen zeigen, erklärt Béchamp damit, dafs zu den letzteren nicht reines Caseïn verwendet wurde. *Ld.*

Augustin Wróblewski. Caseïn der Frauenmilch [1]). — Nach dem Verfahren des Verfassers werden aus der Milch zunächst alle Eiweifsstoffe durch Ammoniumsulfat gefällt und der Niederschlag mit der Ammoniumsulfatlösung zur Entfernung von Zucker, Salzen und Albumin ausgewaschen. Der Rückstand wird dann durch Verreiben und Schütteln mit Wasser in demselben suspendirt und das Flüssigkeitsvolum auf drei Viertel des ursprünglichen Milchvolums gebracht. Das an Basen (Kalk) gebundene Caseïn geht in Lösung, während das Fett eine Emulsion bildet. Dieses wird durch Centrifugiren zu einer festen, auf der schwach opalescirenden Caseïnlösung schwimmenden Schicht vereinigt und von der Lösung getrennt. Den letzten Rest des Fettes entzieht man der Flüssigkeit durch Versetzen mit dem $1^1/_2$ fachen Volumen Aether und Stehenlassen über Nacht. Aus der Lösung wird das Caseïn durch Essigsäure gefällt und, da der Niederschlag sich ohne Weiteres nicht oder nur schwierig filtriren läfst, der Flüssigkeit auf 100 ccm 30 g Ammoniumsulfat zugesetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag filtrirt, mit Ammoniumsulfatlösung bis zur völligen Entfernung des Albumins ausgewaschen und darauf zur Befreiung von den Salzen unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln dialysirt. Das dialysirte Caseïn wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, mit stark verdünnter Essigsäure wieder gefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das *Caseïn der Frauenmilch* ist ein lockeres, schneeweifses, voluminöses Pulver, welches sich nicht nur durch seine elementare Zusammensetzung, sondern auch durch seine Löslichkeit und die folgenden Beobachtungen von dem Caseïn der Kuhmilch deutlich unterscheidet. Die zur Lösung der beiden Caseïne verbrauchten Alkali- und Säuremengen sind ungleich; das Frauencaseïn spaltet bei der peptischen Verdauung nicht wie das Kuhcaseïn Nucleïn ab. Bezüglich der Säuglingsernährung ist es daher auch hinsichtlich des Caseïns nicht gleichgültig, ob dieselbe durch Frauen- oder durch Kuhmilch besorgt wird. *Kp.*

L. Lilienfeld. Ueber Blutgerinnung [2]). — Nach einem historischen Ueberblick über die verschiedenen Gerinnungstheorien

[1]) Tagebl. d. Naturf.-Vers. 1894, S. 373; Pharm. Centr.-H. 35, 636—637; Mittheil. aus d. Kliniken u. med. Inst. d. Schweiz [2], 6. Heft, S. 291—337. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 89—165.

behandelt Lilienfeld die Einwirkung der von ihm aus den Leukocyten dargestellten Substanzen auf das extravasculäre Blut. Die Lymphocyten der Thymus- und Lymphdrüsen, die Milzzellen, Hodenzellen, unreifen Karpfenspermatozoën, das Dünndarmepithel enthalten eine Verbindung des Eiweifskörpers *Histon* mit *Leukonucleïn*, das *Nucleohiston*, welches die Gerinnung des kalt filtrirten Pferdeblutplasmas beschleunigt, wenn es in kleinen Mengen zugesetzt wird, dagegen bei reichlichem Zusatze verhindert. Reines Nucleohiston, proplastischen und fibrinogenen Flüssigkeiten zugesetzt, verzögert stark die Gerinnung, ruft sie dagegen in kalt filtrirtem Pferdeblutplasma und Peptonplasma hervor. Kalkwasser, sowie Barytwasser spalten das Nucleohiston in Histon und Leukonucleïn. Durch Abspaltung des Histons geht die gerinnungshemmende Eigenschaft des Nucleohistons verloren, Leukonucleïn erzeugt bei Gegenwart von Aetzkalk und Aetzbaryt in Fibrinogenlösungen Gerinnung, freies Leukonucleïn erzeugt in Fibrinogenlösungen keine Gerinnung. Aus reiner Fibrinogenlösung fällen Nucleohiston, Leukonucleïn und Nucleïnsäure eine Substanz, die, in Wasser unter Zusatz von Soda gelöst, nach Zusatz von wenig Calciumchlorid bald gerinnt. Essigsäure fällt aus Fibrinogenlösung das *Thrombosin* aus, welches mit Kalksalzen Faserstoff liefert, im Filtrat bleibt eine gerinnungshemmende Substanz gelöst. Nucleïnsäure fällt aus Fibrinogenlösung weder nucleïnsaures Fibrinogen, noch nucleïnsaures Thrombosin, dies ist der erste bis jetzt bekannte Fall, dafs Nucleïnsäure aus einer Eiweifslösung freies Eiweifs fällt. Das aus Thrombosin erhaltene Fibrin ist kalkhaltig, die Fibrinbildung aus Thrombosin beruht darauf, dafs das lösliche Kalksalz eine unlösliche Kalkthrombosinverbindung fällt. Der Faserstoff ist eine Kalkverbindung des Thrombosins. Das Blutplasma enthält sowohl Nucleïnkörper, als auch freies Thrombosin, daher ist seine Gerinnbarkeit mit gelösten Kalksalzen aufgeklärt. Das Histon hemmt die Gerinnung spontan gerinnender Flüssigkeiten. Die Nucleïncomponente des Nucleohistons verleiht auch intravasculär dem Blute erhöhte Gerinnungstendenz und erzeugt plötzliche Thrombosen. Wird Histonlösung in das kreisende Blut eingeführt, so bleibt das bald nach der Injection durch Aderlafs gewonnene Blut flüssig; das Histonplasma ist aber von dem Peptonplasma verschieden. Mikroskopische Untersuchungen über die Blutgerinnung, welche Lilienfeld angestellt hat, sind geeignet, die chemischen Beweise zu erhärten. Die Blutplättchen enthalten Nucleïn, es liegt daher absolut kein Grund vor, ihnen einen activen Antheil an der Faserstoffbildung abzusprechen. Bei der

extravasculären Faserstoffgerinnung fliefst das Blut aus der Ader, die Leukocythen zerfallen und geben Nucleïnsubstanzen an das Plasma ab, diese spalten aus dem Fibrinogen Thrombosin ab, das mit den Kalksalzen des Plasmas Fibrin liefert. Die Frage, warum während des Lebens in normalem Zustande keine Thrombosen entstehen, dürfte so zu beantworten sein, dafs es unter diesen Umständen nie zu massenhaftem Leukocythenzerfall kommt. Durch die Versuche von Lilienfeld ist bestätigt worden, dafs sich das Serumglobulin an der Fibrinbildung nicht betheiligt. Die Ansicht von Wooldridge, dafs die Leukocythen an der Blutgerinnung nicht betheiligt sind, fällt damit, dafs die Gewebsfibrinogene Bestandtheile der Leukocythen sind. Die Gerinnung des Blutes als einen Oxydationsvorgang des Fibrinogens anzusehen, geht nicht an, weil die Gerinnung auch bei Luftabschlufs erfolgt. Die Angabe von Pekelharing, dafs das Fibrinferment Nucleïn als Spaltungsproduct liefert, wurde nicht bestätigt, das Fibrinferment besteht aus einem Globulin. Bei der Darstellung der sogenannten zymoplastischen Substanzen wurde festgestellt, dafs dem Monokaliumphosphat die zymoplastischen Eigenschaften zukommen. *Ld.*

Walfried Engel. Ueber eine Methode der fractionirten Fällung der Eiweifskörper des Blutserums[1]). — Bisher besteht die Annahme, dafs man es im Blutserum wesentlich mit zwei Eiweifsarten zu thun habe, dem *Serumglobulin* und dem *Serumalbumin*, welche man nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten unterscheidet. Verfasser untersuchte, ob es nicht möglich sei, die Eiweifsarten in noch schärferer Weise zu trennen, um dem Grunde der bacterienfeindlichen Wirkung verschiedener Blutserumarten etwas näher zu kommen. Er versetzte daher je 15 ccm dialysirtes Rinder- oder Schweineblutserum mit steigenden Mengen 25 proc. Alkohols, liefs den Niederschlag absetzen und fand, dafs die angewendete Menge Serum mit 25 ccm Alkohol der angegebenen Concentration versetzt werden müsse, damit ein Niederschlag in dem Filtrat auf erneuten Zusatz von 25 proc. Alkohol nicht mehr entstehe. Das Filtrat wurde dann weiter mit 50 proc. Alkohol gefällt und bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol wiederum eine in sich abgeschlossene Fraction erhalten. Verfasser ist daher der Ansicht, dafs im Blutserum Eiweifsarten vorhanden sind, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit gegen Alkohol auszeichnen und auf diesem Wege eine Trennung ermög-

[1]) Arch. Hyg. 20, 214—218.

lichen. Nach demselben Verfahren wurden die Serumarten noch anderer immunisirter und nicht immunisirter Thiere untersucht und quantitative Bestimmungen der so erhaltenen, einzelnen Eiweifsfällungen ausgeführt. *Kp.*

E. Cavazzani. Verfahren, die Albumine aus dem Blute abzuscheiden [1]). — Verfasser veröffentlichte folgendes Verfahren zur Abscheidung der Albumine aus dem Blute: Ein Gemisch von 20 bis 30 ccm Blut und 200 ccm destillirtem Wasser wird mit fünf oder sechs Tropfen eines Gemisches von 10 Thln. Essigsäure (spec. Gew. 1,040) und 1 Thl. Milchsäure versetzt und acht bis zehn Minuten damit gekocht. Die Lösung verliert sofort ihre rothe Farbe und wird hell unter Coagulirung der Albumine, welche mit siedendem Wasser ausgewaschen werden. Sollten die Albuminoide nicht vollständig niedergeschlagen sein, was man daran erkennt, dafs die Flüssigkeit nicht vollkommen klar wird, so mufs man entweder noch ein bis zwei Tropfen der Mischung von Essigsäure und Milchsäure hinzugeben oder, wenn schon zu viel von dieser Mischung von Essigsäure und Milchsäure vorhanden ist, einige Krystalle von Natriumcarbonat hinzufügen, um die Fällung der Albuminoide vollständig zu machen. *Wt.*

Robert Brunner. Die Eiweifskörper des Blutserums [2]). — Das *Albumon*, von Chabrié aus menschlichem Blutserum dargestellt, kann auch aus Rinderblutserum gewonnen werden. Das Albumon ist nicht als solches im Rinderblutserum enthalten, sondern entsteht vielmehr erst durch Coaguliren des Serums in der Hitze als Spaltungsproduct aus den schon lange bekannten beiden Eiweifskörpern des Serums, dem *Albumin* und dem *Paraglobulin*. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch das Albumon im menschlichen Blutserum nicht vorgebildet enthalten ist, sondern erst nach der Coagulation in der gleichen Weise entsteht, wie im Rinderblutserum. *Kp.*

Johannes Bock. Die Dissociationscurve des Kohlenoxydhämoglobins [3]). — Die Versuche wurden theils bei Zimmertemperatur, theils bei Körperwärme mit Hämoglobin ausgeführt, welches entweder aus Hundeblut oder aus Ochsenblut bereitet war. Werden die Drucke des Kohlenoxyds als Abscissen, die pro Gramm Hämoglobin aufgenommenen Kohlenoxydmengen als Ordinaten in ein Coordinatensystem eingetragen, so ergiebt sich aus

[1]) Ann. chim. farm. 19, 337—338; L'Orosi 17, 265—266. — [2]) Mittheilungen a. d. Kliniken u. med. Inst. d. Schweiz [2], 2. Heft, S. 167—182; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 228. — [3]) Centralbl. f. Physiol. 8, 385—387.

den Versuchen des Verfassers, dafs die Dissociationscurve des Kohlenoxydhämoglobins bei niedrigen Drucken sehr steil ansteigt bis zu einem Werte von 0,6 bis 0,9 mm; von hier ab steigt die Curve nur allmählich weiter an. Die bei 37° erhaltene Curve ist von derjenigen bei 20° in ihrem Verlaufe nicht sehr verschieden. Das Hämoglobin vermag sonach bei Körperwärme beinahe dieselbe Menge Kohlenoxyd aufzunehmen, wie bei 20°. Wird Hämoglobin mit einer Mischung von Kohlenoxyd und Kohlensäure behandelt, so erfolgt die Absorption der beiden Gase unabhängig von einander, wie dies auch bei einem Gemisch von Sauerstoff und Kohlensäure der Fall ist. Für Hämoglobin aus verschiedenen Blutproben kann die Menge Kohlenoxydgas, welche pro Gramm Eisen aufgenommen wird, eine verschiedene sein, eine Beobachtung, die der wechselnden Aufnahmefähigkeit des Hämoglobins für Sauerstoff vollkommen analog ist. *Kp.*

M. Arthus und A. Huber. Methode zur Darstellung von Oxyhämoglobinkrystallen [1]). — Frisches oder defibrinirtes Blut von Hunden, Pferden, Katzen oder Meerschweinchen wird mit dem gleichen Volum einer 2 proc. Fluornatriumlösung versetzt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen lösen sich die abgesetzten Blutkörperchen allmählich im Serum oder Plasma auf, und es bildet sich eine reichliche Krystallisation von *Oxyhämoglobin*. Die Krystalle sind grofs und scharf begrenzt. *Kp.*

E. Grahe. Ueber die Einwirkung des Zinks und seiner Salze auf das Blut und den Blutfarbstoff [2]). — Das durch Schütteln von Blut mit Zinkstaub dargestellte *Zinkparhämoglobin* hat manche Eigenschaften mit dem Methämoglobin und manche mit dem Oxyhämoglobin gemein, doch bestehen bezüglich des Verhaltens gegen Lösungsmittel und Reagentien allerlei Unterschiede. Die Analyse führt zu der Formel $C_{758}H_{1139}Zn_2S_3FeO_{218}$. Versuche mit Hämol und Zinkparhämoglobin über die Resorbirbarkeit ergaben, dafs ersteres reichlich resorbirt wird, es kamen von dessen Eisengehalt 10 Proc. im Harn zum Vorschein. Es wäre also das Hämol therapeutisch zu versuchen, desgleichen das Zinkparhämoglobin, dessen relative Ungiftigkeit dargethan ist. Dieses übertrifft durch die milde Wirkung auf Magen und Darm alle officinellen Zinkpräparate. *Ld.*

M. W. Nencki. Die chemische Zusammensetzung des Hämatins und Hämatoporphyrins [3]). — Nencki erinnert an seine Unter-

[1]) Centralbl. f. Physiol. 8, 278. — [2]) Arb. Pharmakol. Inst. Dorpat 9, 155—174; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 636—637. — [3]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 69.

suchungen über Hämatin und Hämatoporphyrin, weil A. Gautier in seiner 1892 erschienenen Chimie biologique dieselben ignorirt. *Ld.*

W. Küster. Ueber chlorwasserstoffsaures und bromwasserstoffsaures Hämatin [1]). — Die Ergebnisse der Untersuchung werden folgendermafsen zusammengefafst: Amylalkoholhaltiges *salzsaures Hämatin* wird nicht nur aus durch Alkohol zersetztem Blute, sondern auch aus zersetztem Hämoglobin, sowie aus unzersetztem, durch 93 proc. Alkohol eigenthümlich verändertem Pferde-Oxyhämoglobin durch Einwirkung von Salzsäure und Amylalkohol erhalten. Die Analysen dieses Hämins führen zu der Formel $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)xC_5H_{12}O$, worin x zwischen bestimmten Grenzen schwankt. Durch kurzes Trocknen bei 130 bis 135° verlieren die Häminkrystalle den Amylalkohol, längeres Trocknen bewirkt merkliche Oxydation; im Wasserstoff- oder Stickstoffstrome wird der Amylalkohol nicht völlig abgespalten. Aus Pferde-Oxyhämoglobin, das mit Alkohol verändert ist, wird durch Einwirkung von Bromwasserstoff und absolutem Alkohol ein *bromwasserstoffsaures Hämatin* von der Formel $C_{32}H_{31}BrN_4FeO_3$, $C_2H_5.OH$ erhalten. *Ld.*

O. Hammarsten. Zur Kenntnifs der Nucleoproteïde [2]). — Untersuchungen über das Vorkommen von Glycoproteïden in thierischen Geweben ergaben, dafs aus der Milchdrüse und dem Pankreas leicht ein Proteïd zu isoliren ist, welches beim Sieden mit verdünnter Mineralsäure eine reducirende Substanz liefert. Das aus dem Pankreas des Rindes isolirte Proteïd *(Pankreasproteïd)* ist stark eisenhaltig, die Elementaranalyse ergab: C 43,62 Proc., H 5,45 Proc., N 17,39 Proc., S 0,728 Proc., P 4,48 Proc. Bei der Spaltung des Proteïds durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Guanin und eine geringe Quantität anderer Nucleïnbasen, ferner eine reducirende Substanz, die bis jetzt nicht rein gewonnen wurde, nach dem Verhalten ihres Osazons aber zu den Pentosen gehören dürfte. Bei der Einwirkung von Pepsin und Salzsäure auf das Pankreasproteïd scheidet sich eine Substanz von den Eigenschaften des Nucleïns ab. Das beschriebene Proteïd kommt im Pankreas nicht vorgebildet vor, sondern entsteht durch Zersetzung einer complicirteren Nucleïnsubstanz, die als *α-Proteïd* bezeichnet wird; diese giebt beim Sieden mit Wasser geronnenes Eiweifs und das beschriebene *β*-Proteïd. Das *α*-Proteïd gehört zu den hochcomplicirten Nucleoproteïden, wie Gewebefibrinogen, Cellfibrinogen, Cytoglobin, Präglobulin, Nucleohiston; das *β*-Proteïd

[1]) Ber. 27, 572—578. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 19—37.

steht dagegen dem echten Nucleïn sehr nahe. Das α-Proteïd ist sehr schwer rein darzustellen, namentlich haftet demselben hartnäckig Trypsin an. Bezüglich der Nomenclatur der Nucleïnsubstanzen schlägt Hammarsten folgendes vor: Als *Nucleïne* werden nach Kossel die bei der Pepsinverdauung aus complicirten Proteïnsubstanzen entstehenden, in der Pepsinsalzsäure unlöslichen Stoffe bezeichnet, welche Verbindungen von Eiweifs mit Nucleïnsäure sind und bei der Spaltung Xanthinkörper liefern. *Paranucleïn* nennt Kossel die übrigen bei der Pepsinverdauung verschiedener Proteïnsubstanzen entstehenden nucleïnähnlichen Stoffe; dieselben sollten zweckmäfsig *Pseudonucleïne* genannt werden. *Nucleoalbumine* sollte man nur solche phosphorhaltigen Proteïnstoffe nennen, die, wie das Caseïn, keine Proteïde sind und bei der Pepsinverdauung ein Pseudonucleïn liefern. *Nucleoproteïde* sollten alle jene Proteïde genannt werden, die bei der Pepsinverdauung aufser verdautem Eiweifs als Spaltungsproduct echtes Nucleïn und bei tieferer Zersetzung auch Nucleïnbasen liefern. *Ld.*

A. Kossel und A. Neumann. Ueber die Spaltungsproducte der Nucleïnsäure [1]). — Die Eiweifskörper der Thier- und Pflanzenzellen sind meist mit organischen Stoffen verbunden als sogenannte Proteïde vorhanden; die an das Eiweifsmolekül angefügten, sogenannten prosthetischen Gruppen sind zumeist noch nicht näher gekannt; so hat man über den chemischen Bau der *Nucleïnsäure*, eines der wichtigsten Körper dieser Art, noch keine Vorstellung gewinnen können. Diese phosphorhaltige Säure kommt bisweilen frei, meist aber fest gebunden an Eiweifs in den Zellen vor und zwar im Kern jeder entwickelungsfähigen Zelle; sie ist von den Eiweifskörpern völlig verschieden, die bei ihrer Spaltung neben dem Eiweifs auftretenden organischen Atomgruppen sind wohl ebenso, wie jene an den fundamentalen Lebensvorgängen betheiligt. Durch Spaltung der Nucleïnsäuren mit siedendem Wasser oder verdünnten Mineralsäuren entstehen die *Nucleïnbasen*: *Adenin*, *Hypoxanthin*, *Guanin* und *Xanthin*, deren jede in einer besonderen Nucleïnsäure enthalten zu sein scheint. Die bisher untersuchte Nucleïnsäure lieferte nur Adenin und wurde deshalb *Adenylsäure* genannt. Diese liefert nach Abspaltung des Adenins die *Paranucleïnsäure*, diese liefert die *Thyminsäure*, aus welcher das *Thymin*, $C_{23}H_{26}N_8O_6$, hervorgeht. Die Nucleïnsäure aus der Milz des Rindes lieferte bei der Spaltung neben *Guanylsäure* und *Xanthyl-*

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1894, S. 321—327; Ber. 27, 2215—2222; Du Bois-Reymond's Archiv 1894, S. 194—200.

säure auch Thymin, es ist also an dessen allgemeiner Verbreitung nicht zu zweifeln. Auch aus der Nucleïnsäure der Hefe wurde Thymin erhalten. Mit dem Thymin gleichzeitig entstehen Orthophosphorsäure, Ammoniak, Ameisensäure und *Lävulinsäure*. Da die letztere die Gegenwart von Kohlehydraten anzeigt, so gelangt man zu der Annahme, dafs die Adenylsäure eine Kohlehydratgruppe enthält. Da mit der Lävulinsäure zugleich Ammoniak abgespalten wird, so dürfte an die Kohlehydratgruppe eine Amidgruppe angefügt sein, wie in der Chondroitsäure. Das aus der Adenylsäure abgespaltene Kohlehydrat reducirt nicht und unterscheidet sich von den bisher aus Nucleïnsäuren gewonnenen Kohlehydraten. Wahrscheinlich haben wir nun alle Bruchstücke des Nucleïnsäuremoleküls in der Hand, und es wird zu erforschen sein, wie dieselben mit einander verbunden sind. Die Entstehung eines Kohlehydrates aus der Nucleïnsäure ist wichtig für die Physiologie und Pathologie des Stoffwechsels, da sie die mannigfachen Ursprungsstätten der Zuckerarten im thierischen Körper zeigt. *Ld.*

A. Kossel und Albert Neumann. Beitrag zur Physiologie der Kohlehydrate [1]). — Nach früheren Versuchen von Kossel liefert die Nucleïnsäure der Hefe bei der Spaltung mit verdünnten Säuren zwei Kohlehydrate, eine Hexose und eine Pentose. Andere Nucleïnsäuren thierischen Ursprunges zerfielen wiederum nicht in derartige Körper, während andererseits O. Hammarsten in den Nucleïnen der Pankreasdrüse eine reducirende Pentose nachzuweisen vermochte. Neuerdings sind Verfasser bei der Untersuchung der in der Thymusdrüse vorhandenen Nucleïnsäure, der *Adenylsäure*, zu Ergebnissen gelangt, welche auf die Beziehung der Nucleïnsäure zu den Kohlehydraten ein neues Licht werfen. Die Spaltung der Säure wurde im Papin'schen Topfe mit Schwefelsäure (20 Vol.-Thle. concentrirte Säure in 100 Vol.-Thln.) bei 150° während zweier Stunden durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird das *Adenin* zerstört, während das *Thymin* bestehen bleibt und nach dem Eindampfen und der Entfernung des gröfseren Theiles der Schwefelsäure auskrystallisirt. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge enthält aufser Resten von Thymin noch zwei organische Säuren, welche der stark angesäuerten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurden. Der Aetherauszug wurde vom Aether befreit und der Rückstand durch Destillation in zwei Theile zerlegt, von denen

---

[1]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 536—537.

der bei 100 bis 120° siedende als Ameisensäure, der bei 250° übergehende Antheil als Lävulinsäure erkannt wurde. Da diese Säure für die Spaltung von Kohlehydraten durch Säuren typisch ist, so folgern Verfasser aus ihrem Befunde, dafs die untersuchte Nucleïnsäure, die *Adenylsäure*, eine Kohlehydratgruppe enthält. Diese unterscheidet sich von den Zersetzungsproducten der Hefenucleïnsäure, sowie des Pankreasnucleïns indessen durch ihr Unvermögen, Kupferoxyd zu reduciren. Es erweist sich somit die Nucleïnsäure als eine neue Quelle für die Bildung von Kohlehydraten im thierischen Organismus, welche zu den vielen schon bekannten hinzutritt. *Kp.*

A. Kossel in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Nucleïnsäuren aus nucleïnsäurehaltigen Producten und Organen. D. R.-P. Nr. 77129 [1]). — Um die in verschiedenen Organen sich vorfindende *Nucleïnsäure* in eiweifs- und peptonfreiem Zustande herzustellen, bindet man die in den wässerigen Auszügen enthaltene Nucleïnsäure an Metallhydroxyde und scheidet aus dem entstandenen, eventuell gereinigten Niederschlage die Nucleïnsäure durch Salzsäure und Alkohol ab. *Sd.*

G. Goldschmidt in Berlin. Verfahren zur Verflüssigung und Haltbarmachung von thierischem Leim. D. R.-P. Nr. 74575 [2]). — Man setzt zu dem mit der erforderlichen Wassermenge übergossenen *Leim* 5 bis 7 Proc. (vom Gesammtgewicht der Masse) Ammoniumsulfocyanat, löst durch Erwärmen und läfst einige Tage kalt stehen. *Sd.*

E. Wiese in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von flüssigem Leim. D. R.-P. Nr. 77103 [3]). — Leim und Chloralhydrat werden zusammen in Wasser gelöst. *Sd.*

J. Lux in Wien. Verfahren zur Wiederbelebung gebrauchter Knochenkohle. D. R.-P. Nr. 75976 [4]). — Die Kohle wird, nach dem üblichen Waschen mit Wasser oder Salzsäure und event. nach dem Verbrennen des untauglich gewordenen Kohlenstoffs durch starkes Glühen unter Luftzutritt, mit heifser Lösung von Rohgelatine oder Leim von 12° Bé. oder mit frischem Blut getränkt, getrocknet und in einem Knochenkohleofen so lange geglüht, bis die Gallerte verkohlt ist. Endlich wird das Product noch mit heifsem Wasser ausgewaschen. *Sd.*

P. G. Unna. Ueber Elastin, Elacin, basophiles Collagen und Collacin [5]). — Es werden Verfahren zum Färben der in der Ueber-

---

[1]) Patentbl. 15, 847. — [2]) Daselbst, S. 380. — [3]) Daselbst, S. 817. — [4]) Daselbst, S. 698. — [5]) Apoth.-Zeitg. 9, 920.

schrift genannten Substanzen angegeben. *Elastin* ist der wesentliche Bestandtheil der elastischen Thierfasern. *Elacin* nennt Verfasser die Substanz solcher Fasern, welche den elastischen Fasern ähnlich sehen, aber chemisch derartig verändert sind, dafs sie basische Farbstoffe aus alkalischen Lösungen aufnehmen. *Basophiles Collagen* verhält sich zum *Collagen*, wie *Elacin* zum *Elastin*. Es findet sich bei verschiedenen Degenerations- und Regenerationsprocessen der Haut. *Collastin* verhält sich tinctoriell wie Elastin, structurell dagegen wie das Collagengewebe. *Collacin* ist nach Verfasser diejenige Substanz, welche eine tinctorielle Aehnlichkeit mit Elacin und dabei einen structurellen Zusammenhang mit collagenen Faserbündeln aufweist. Bezüglich der Vorschriften zum Färben und Erkennen dieser Substanzen auf Grund ihrer Färbungen mufs auf das Original verwiesen werden. *Kp.*

S. G. Hedin. Ueber ein neues Spaltungsproduct der Hornsubstanz[1]. — Unter den Spaltungsproducten der Hornsubstanz wurde eine Base gefunden, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie das *Arginin* und mit diesem sehr wahrscheinlich identisch ist. Doch darf die Identität noch nicht als sichergestellt angesehen werden, denn die Base steht in ihrer Zusammensetzung auch dem Lysatinin nahe. *Ld.*

T. F. Hanausek. Kleine Mittheilungen III. Gerbt Tannin die thierische Haut[2]? — Während einerseits in mehreren Lehrbüchern angegeben wird, dafs Tanninlösung thierische Haut in Leder verwandelt, sollen die chinesischen Gallen, welche bis zu 77 Proc. Tannin enthalten, ein schlechtes Gerbmaterial sein; wie sind diese verschiedenen Angaben zu erklären? *Ld.*

J. Päfsler. Gerbt Tannin die thierische Haut[3]? — Die von Hanausek gestellte Frage wird so beantwortet, dafs Tannin und die sämmtlichen Gerbstoffe die Eigenschaft haben, thierische Haut in Leder überzuführen. Die gewöhnlichen Galläpfel, sowie die chinesischen Gallen werden nur ihres hohen Preises wegen nicht zum Gerben verwendet. Das mit reiner Gerbstofflösung hergestellte Leder unterscheidet sich vom marktfähigen Leder dadurch, dafs sein Griff *leer* und *blechig* ist. *Ld.*

Fratelli Durio in Turin. Schnellgerbverfahren. D. R.-P. Nr. 75 324[4]. — Die Häute oder Felle werden gleich nach dem Einweichen und Reinigen mit einer Gerbbrühe von etwa 8° Bé. in einen drehbaren Behälter gebracht, welcher unmittelbar darauf

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 186—192. — [2]) Chemikerzeit. 18, 287—288. — [3]) Daselbst, S. 363. — [4]) Patentbl. 15, 702.

in Drehung versetzt wird. Der Dichtigkeitsgrad der Gerbbrühe soll erhalten bleiben. *Sd.*

F. Obermayer in Wien. Färben thierischer Fasern und Gewebe unter Erzeugung von Azoderivaten ihrer eiweifsartigen Bestandtheile. D. R.-P. Nr. 73093 [1]). — Thierische Fasern und Gewebe (Seide, Wolle, Haare, Rauchwaare, Leder, Horn) werden mit stark verdünnten Lösungen von salpetriger Säure unter Lichtabschlufs diazotirt und nach dem Waschen mit Wasser in neutralen oder schwach ammoniakalischen Phenollösungen, oder schwach essigsauren Aminlösungen bei 80° ausgefärbt. Die in letzterer Weise erzielten Amidoazofarbstoffe lassen sich ferner in bekannter Weise in Disazofarbstoffe überführen sowie durch Behandlung mit Metallsalzen nuanciren. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen auf Wolle mit Hülfe der Sulfosäuren der hydroxylirten und amidirten Naphtole bezw. der hydroxylirten Naphtylamine. D. R.-P. Nr. 77552 [2]). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dafs viele farblose Verbindungen, welche als Azofarbstoffcomponenten bekannt sind, wie Amidonaphtole, Dioxynaphtaline, Amidodioxynaphtaline, insbesondere aber die Sulfosäuren dieser und analoger Körper, von der Wollfaser im sauren Bade aufserordentlich gleichmäfsig aufgenommen werden und dann durch Oxydation Farbtöne liefern, welche den höchsten Anforderungen in Bezug auf Gleichmäfsigkeit und Widerstandsfähigkeit entsprechen. *Sd.*

A. Bayer und C. Herold in Brünn. Verfahren zur Reinigung von Pechwolle. D. R.-P. Nr. 74777 [3]). — Die verunreinigte Schafwolle wird zuerst mit hochsiedendem Theeröl behandelt, um die Pechklumpen aufzuweichen, und dann in üblicher Weise mit niedrig siedenden Extractionsmitteln gereinigt. *Sd.*

Lenneberg und Meyer in Chemnitz i. S. Verfahren zur Imprägnirung von Wolle mit einem schweifszersetzenden Mittel. D. R.-P. Nr. 77461 [4]). — Die durch Weingeist entfettete Wolle wird mit einer (3- bis 5 proc.) Chromsäurelösung zum Sieden erhitzt und dann mit der Lösung abgekühlt. *Sd.*

H. J. Neuhaus Nachfolger in Crefeld. Verfahren zum Beschweren von Seide und Schappe. D. R.-P. Nr. 75896 [5]). — Die Seide wird zunächst mit Zinnchloridlösung von 25 bis 30° Bé., dann mit einer Lösung von phosphorsaurem Natrium von 3 bis

---

[1]) Patentbl. 15, 197. — [2]) Daselbst, S. 958. — [3]) Daselbst, S. 468. — [4]) Daselbst, S. 902. — [5]) Daselbst, S. 655.

5° Bé. und endlich mit einer Natriumsilicatlösung von gleicher Stärke behandelt. *Sd.*

L. Munk in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines Er satzes für Fischbein aus Leder. D. R.-P. Nr. 72923[1]). — Thierhaut wird durch Einlegen in Kalk und Schwefelnatriumlösung gehärtet, dann unmittelbar mit einer concentrirten Lösung von chromsaurem Kalium behandelt, flach getrocknet, stark geprefst und mit wasserdicht machenden Stoffen imprägnirt. *Sd.*

G. Pirazzi u. Co. in Offenbach a. M. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Fischbein. D. R.-P. Nr. 72551[2]). — Thierdärme, welche vorher mit alkalischen Laugen gründlich gereinigt und dann mit schwefliger Säure gebleicht und desinficirt worden sind, werden mit einem dünn gehaltenen Klebemittel behandelt, flach aufgespannt, dann mit Gerbsäure wasserdicht gemacht, scharf getrocknet und dann mit einem biegsamen Lack überzogen. *Sd.*

R. Neumeister. Ueber Somatosen- und Albumosenpräparate im Allgemeinen[3]). — Das als Somatose in den Handel gebrachte Albumosenpräparat soll nach Hildebrandt mit Umgehung des Darmcanales assimilirbar sein, und subcutan injicirte Lösungen sollen keine Albumosen- oder Peptonausscheidung durch den Harn bewirken. Das Präparat soll aus Deutero- und Heteroalbumosen der Hemigruppe und aus der ganzen Antigruppe bestehen. Nach Neumeister kennzeichnet sich das Präparat als eine durch gespannte Wasserdämpfe oder Papayotinverdauung aus Eiweifsstoffen dargestellte Albumose, der etwas Pepton beigemischt ist. Ein Versuch hat gezeigt, dafs sich dieses Präparat wie die gewöhnlichen Verdauungsalbumosen verhält. Es mufs daher vor der subcutanen Application der Somatose zum Zweck der Ernährung von Kranken gewarnt werden. Albumosepräparate bewirken unter keinen Umständen eine bessere Ernährung, als fein geschabtes Fleisch. *Ld.*

H. Hildebrandt. Ueber Somatosen und Albumosenpräparate im Allgemeinen[4]). — Es wurde Hunden eine 5 proc. Somatoselösung subcutan injicirt und im Gegensatz zu Neumeister's Beobachtungen nicht eine Spur Albumose im Harn gefunden. *Ld.*

R. Neumeister. Nochmals über Somatosen[5]). — In einer Antwort an Hildebrandt warnt Neumeister nochmals vor

[1]) Patentbl. 15, 142. — [2]) Daselbst, S. 70. — [3]) Dtsch. med. Wchschr. 19, 866. — [4]) Daselbst, S. 997. — [5]) Daselbst, S. 1169—1170; Ref. zu 3—5 Chem. Centr. 65, I, 214.

der Ernährung Kranker durch subcutane Injection von Somatoselösung und widerlegt Hildebrandt's Einwände. *Ld.*

C. Paal. Ueber die Peptonsalze des Eieralbumins[1]). — Durch langdauernde Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Eieralbumin bei gewöhnlicher Temperatur, durch kurze Wirkung beim Sieden werden die Chlorhydrate der Albuminpeptone erhalten und zwar des *Amphopeptons*, des *Hemipeptons* und des *Antipeptons*. Diese Salze sind weifse oder höchstens schwach gelbe, leicht zerreibliche Massen von einer Hygroskopicität gleich der des Phosphorpentoxyds, sie lösen sich in Wasser, Eisessig, in Alkoholen, mäfsig in Phenol, sie zeigen die Biuret-Xanthoproteïn- und Millon'sche Reaction, sie werden gefällt durch Phosphorwolframsäure, durch Sublimat getrübt, nicht gefällt durch Kochsalz und Ammoniumsulfat. Die wässerigen Lösungen der Peptonsalze röthen Lackmus, enthalten aber keine freie Säure. Die Salzsäure ist an die Albuminpeptone sehr fest gebunden. In den Peptonsalzen ist ein Theil des Peptons als Ester enthalten. Durch Dialyse wird eine Trennung der hochmolekularen und schwer diffundirbaren Propeptonsalze von den eigentlichen Peptonsalzen mit niedrigem Molekulargewichte erzielt. Die freien Peptone erhält man durch Ueberführen der salzsauren Verbindungen mit Silbersulfat in Sulfate und deren Zerlegung mit Aetzbaryt. Es wurden auch Baryumsalze der Albuminpeptone und *schwefelsaures Albuminpeptonblei* dargestellt. Peptonchlorhydrate wurden auch durch künstliche Verdauung des Albumins mit Magensaft dargestellt. Die Untersuchung eines käuflichen Albuminpeptons ergab, dafs dasselbe kein in Alkohol lösliches Peptonsalz enthält. Die nach der Gefriermethode bestimmten Molekulargewichte der freien Peptone ergaben Werthe von 203 bis 243, die Bestimmungen mit der Siedemethode und Gefriermethode für die salzsauren Peptone Werthe von 252 bis 292. In den Albuminpeptonsalzen ist je 1 Mol. Pepton mit 1 Mol. Salzsäure verbunden. Der Grad der mit dem Namen der Peptonisation bezeichneten fortschreitenden hydrolytischen Spaltung der Proteïnstoffe kann von Stufe zu Stufe gemessen werden durch das in demselben Verhältnisse zunehmende Säurebindungsvermögen der in den einzelnen Phasen entstehenden Hydratationsproducte. *Ld.*

M. Siegfried. Ueber Fleischsäure[2]). — Bei der Fortsetzung der Untersuchung[3]) wurde constatirt, dafs die *Fleischsäure*, $C_{10}H_{15}N_3O_5$, mit Phosphorsäure gepaart, als *Phosphorfleischsäure*

---

[1]) Ber. 27, 1827—1851. — [2]) Daselbst, S. 2762—2763. — [3]) JB. f. 1893, S. 1985.

im Muskel enthalten ist; diese liefert im Wasser leicht lösliche Kalk- und Barytsalze, dagegen eine unlösliche Ferriverbindung, das *Carniferrin*, welches in Alkalien löslich ist und mit Schwefelammonium oder Essigsäure und Ferrocyankalium nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit die Eisenreactionen zeigt. Das Carniferrin ist resorbirbar und völlig unschädlich. Die Fleischsäure ist einbasisch, das Zinksalz, Kupfersalz, Barytsalz und Silbersalz wurden rein erhalten. Die Fleischsäure stimmt in Zusammensetzung und Reactionen mit dem *Antipepton* überein. Siegfried hat auch unter den Producten der tryptischen Verdauung Fleischsäure nachgewiesen. *Ld.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung resorbirbarer Eisenverbindungen der Phosphor-Fleischsäure. D. R.-P. Nr. 77136[1]). — Man versetzt die wässerige Lösung von Fleischextract mit Barythydrat, bis ein Probefiltrat auf weiteren Zusatz keinen Niederschlag mehr erzeugt. Das vom überschüssigen Baryt befreite Filtrat wird dann mit Eisensalzen gekocht, wobei sich das *resorbirbare Eisenpräparat* ausscheidet. *Sd.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung einer resorbirbaren organischen Eisenverbindung. D. R.-P. Nr. 74533[2]). — Durch Einfügen einer Fällung mit Säure (Weinsäure oder Salzsäure) in das Verfahren des Patentes Nr. 72168[3]) läfst sich die *Eisenverbindung* von einheitlicher, gleichmäfsiger Beschaffenheit erhalten. *Sd.*

Fermentwirkungen.

E. Fischer. Einflufs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme[4]). — Die von E. Fischer u. Thierfelder herrührende stereochemische Auffassung des Gährungsprocesses[5]) mufste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn ähnliche Verschiedenheiten auch bei den Enzymen festzustellen wären. Das ist nun für die glycosidspaltenden Enzyme, *Invertin* und *Emulsin*, gelungen. Der Spaltung wurden unterzogen die aus Zuckern und Alkoholen dargestellten künstlichen Glycoside, mehrere natürliche Producte der aromatischen Reihe und Polysaccharide, die E. Fischer als die Glycoside der Zucker selbst betrachtet. Das Ergebnifs der Versuche ist in dem Satze zusammenzufassen, dafs die Wirkung beider

[1]) Patentbl. 15, 847. — [2]) Daselbst, S. 390. — [3]) Daselbst 14, 1197. — [4]) Ber. 27, 2985—2993 u. 3479—3483. — [5]) Dieser JB., S. 1096 ff.

Enzyme auffallend von der Configuration des Glycosidmoleküls abhängt. Das Invertin, als Hefeauszug verwendet, spaltet das α-Methylglycosid, läfst dagegen das β-Methylglycosid unverändert, das krystallisirte Aethylglycosid wird gespalten, gehört also offenbar zur α-Reihe. Benzyl- und Glyceringlycosid sind amorph und wahrscheinlich Gemische der α- und β-Verbindungen, sie werden durch Invertin unvollständig gespalten. Die übrigen bisher bekannten Alkoholglycoside, welche wahrscheinlich der α-Reihe angehören, werden durch Invertin nicht gespalten, ebenso wird das Methyl-l-glycosid der α-Reihe nicht gespalten. Rohrzucker und Maltose werden durch Invertin gespalten, Milchzucker dagegen nicht. Dieses verschiedene Verhalten betrachtet Fischer als Folge der abweichenden Configuration. Inulin und Stärke werden durch Invertin nicht verändert, ebenso Salicin, Coniferin, Phloridzin und das künstliche Phenolglycosid, dagegen wird Amygdalin leicht gespalten, jedoch tritt nur Traubenzucker auf, weder Bittermandelöl noch Blausäure. Die Invertinlösung mufs durch antiseptische Mittel vor Fäulnifs geschützt werden, dazu eignet sich Chloroform. Das Emulsin spaltet die Glycoside des Traubenzuckers, läfst aber die Galaktoside, Arabinoside, Rhamnoside und das Methyl-l-glycosid unverändert. β-Methylglycosid wird gespalten, die α-Verbindung nicht. Die Glycoside des Glycerins und Benzylalkohols, welche Gemische der α- und β-Verbindungen sind, werden theilweise gespalten. Viele aromatische Glycoside werden durch Emulsin gespalten, sie gehören daher wohl der β-Reihe an. Maltose und Rohrzucker werden nicht gespalten, Milchzucker dagegen leicht. Das *Enzym* der *Kefirkörner* spaltet Milchzucker, dagegen nicht Maltose. Die angestellten Beobachtungen beweisen, dafs die Enzyme bezüglich der Configuration ihrer Angriffsobjecte ebenso wählerisch sind, wie die Hefe und andere Mikroorganismen, man darf für beide Phänomene die gleiche Ursache annehmen. Die Enzyme besitzen gewifs ein asymmetrisch gebautes Molekül, ihre beschränkte Wirkung liefse sich also durch die Annahme erklären, dafs nur bei ähnlichem geometrischen Bau die zur Auslösung des chemischen Vorganges erforderliche Annäherung stattfinden kann. Das Enzym und Glycosid müssen wie Schlofs und Schlüssel zu einander passen, um chemisch auf einander wirken zu können. Diese Vorstellung ist eine Erweiterung der Theorie der Asymmetrie; man wird die Enzyme für die Ermittelung der Configuration asymmetrischer Substanzen verwenden können. Wichtig ist der Nachweis, dafs der vielfach angenommene Unterschied zwischen der chemischen

Thätigkeit der lebenden Zelle und der Wirkung der chemischen Agentien in Bezug auf molekulare Asymmetrie nicht besteht. Dadurch wird die von Berzelius, Liebig u. A. betonte Analogie der lebenden und leblosen Fermente in einem nicht unwesentlichen Punkte wieder hergestellt. *Ld.*

F. Röhmann. Zur Kenntnifs der Glucase[1]). — Vergleicht man unter denselben Bedingungen die Wirkung des Blutserums mit der des Speichels, des Pankreas- und Darmsaftes, so ergeben sich Unterschiede, die auf die Anwesenheit zweier Fermente hinweisen. Aus dem Stärkekleister entstehen nach Versuchen von K. Hamburger bei Einwirkung von Speichel neben Isomaltose, Maltose und Dextrin günstigsten Falles nur geringe Mengen von Traubenzucker, bei Einwirkung von Pankreas und Darmsaft gröfsere und bei Einwirkung von Blutserum noch gröfsere Mengen von Traubenzucker. Die einfachste Erklärung dafür ist die, dafs Speichel, Pankreas und Darmsaft wie das Blut *Diastase* und *Glucase* in absolut und relativ verschiedenen Mengen enthalten. Am meisten Diastase enthält das Pankreas, am wenigsten das Blut; am meisten Glucase enthält das Blut, am wenigsten der Speichel. Wegen des Ueberwiegens der Glucase ist es schwer, bei der Einwirkung von Blutserum auf Stärkekleister die Zwischenproducte der Saccharification nachzuweisen, deswegen kann man auch in der Leber neben dem Traubenzucker nur wenig Maltose und Isomaltose nachweisen. Die Spaltung der Maltose durch Glucase ist der des Rohrzuckers durch Invertin ähnlich. Invertin wirkt nicht anf Maltose. Die von E. Fischer[2]) mitgetheilte Beobachtung, dafs Hefeinfus auch Maltose spaltet, beruht darauf, dafs dasselbe auch Glucase enthält. Bei der gebräuchlichen Darstellung des Invertins aus Hefe wird die Glucase zerstört. *Ld.*

E. Fischer. Einflufs der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. II[3]). — Die Mittheilung von Röhmann über die *Glucase*[4]) veranlassen E. Fischer zur Beschreibung neuer Beobachtungen über das Hefeenzym. Der bei 35° bereitete wässerige Auszug reiner Hefe wirkte nicht auf Maltose und α-Methylglycosid, wohl aber auf Rohrzucker. Der Auszug, der aus mit Glaspulver zerriebener Hefe bereitet war, wirkte schwach auf Maltose und α-Methylglycosid, kräftiger wirkte die unverletzte Hefe selbst. Der aus trockener Hefe bereitete Auszug ist reich an Invertin und Maltoseenzym; wird diese Flüssigkeit mit Alkohol gefällt, so zeigt

[1]) Ber. 27, 3251—3253. — [2]) S. das vorhergehende Ref. — [3]) Ber. 27, 3479—3483. — [4]) S. das vorhergehende Ref.

der Niederschlag nur geringe Wirkung auf Maltose und bei wiederholter Fällung geht diese ganz verloren. Dies spricht dafür, dafs die Hefe zwei Enzyme enthält, was auch Röhmann behauptet; den Hauptbeweis dafür sieht Fischer darin, dafs frische Hefe an Wasser nur das Invertin abgiebt; die Annahme von Röhmann, dafs das zweite Enzym der Hefe mit der Glucase identisch sei, hält Fischer für verfrüht, wahrscheinlich giebt es mehrere Enzyme, die Maltose in Traubenzucker umwandeln, wie es mehrere diastatische giebt; man könnte also von glucasischen Fermenten sprechen und das in Rede stehende Hefeglucase nennen. Aus Milchzuckerhefe wurde eine Enzymlösung dargestellt, die Milchzucker in Hexosen verwandelt und auch Rohrzucker. Diese Hefe producirt also zwei Enzyme, *Lactase* und ein dem Invertin gleich wirkendes Enzym. Kefirlactase ist leichter darzustellen. Eine directe Vergährung der Polysaccharide dürfte kaum stattfinden, die Spaltung in Hexosen erfolgt vorher durch die Enzyme der Hefezelle. Mehrere neue Versuche mit Lactasen, Glucase, Emulsin und Myrosin auf neue Glucoside bestätigen die früher behauptete Abhängigkeit der Enzymwirkung von der Configuration der Glycoside. *Ld.*

C. Fermi und L. Pernossi. Ueber die Enzyme[1]). Vergleichende Studien. — *Trypsin*, eine halbe Stunde lang auf 130° erwärmt, verliert etwa ein Drittel seiner Wirksamkeit, bei 160° wird es zerstört. *Pepsin* und *Trypsin* widerstanden bei 80° eine Stunde in Chloroform, Amylalkohol, Benzol, dagegen wurden sie in Aether zerstört. Pepsin, sowie Trypsin werden in Wasser, sowie in Salzlösungen und bei Gegenwart von Säuren im Sonnenlicht mehr abgeschwächt, als im Dunkeln. Pepsin, *Ptyalin*, *Diastase* und *Emulsin* erhalten, im Zustande völliger Trockenheit dem Sonnenlichte ausgesetzt, ihre Wirksamkeit drei Monate lang, das Trypsin wird dadurch etwas geschwächt. Pepsin, Ptyalin, Diastase und Emulsin in Lösung werden bei 15stündiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff in ihrer Wirksamkeit nicht geschwächt, Trypsin wird etwas abgeschwächt. Die Enzyme der Bacterien verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure verschieden, manche sind resistent, andere werden wirkungslos. Zahlreiche Säuren, Metallsalze, Jod, Aetzbaryt und verschiedene organische Antiseptica zerstören in wässeriger Lösung das Trypsin; Alkohol, Chromsäure, Pikrinsäure, anorganische Säuren und Metallsalze fällen dasselbe. Das Pepsin wird in Lösung durch

[1]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 15, 229—234.

Chromsäure, Pikrinsäure, Barythydrat zerstört, durch viele Salze, Jod und Antiseptica in seiner Wirkung geschwächt. Das Trypsin wird vom Porcellanfilter zurückgehalten, das Pepsin dagegen passirt es viel leichter, als andere Enzyme. Trypsin und Pepsin passiren nicht gutes und dickes Pergamentpapier. Pepsin übt keine nachweisbare Wirkung auf das Trypsin aus. Das Trypsin findet sich weder im Urin des Menschen, noch in dem des Pflanzenfressers. Der Urin zerstört das Trypsin nicht. Trypsin, subcutan injicirt, ist nach 15 Minuten noch in Lunge, Herz, Leber und Milz, Niere und Muskel nachzuweisen, nach einer Stunde nicht mehr. Trypsin mit Milz, Leber, Niere, Muskel vermischt, ist nach einiger Zeit nicht mehr nachzuweisen. Trypsin und Pepsin in starker Dosis injicirt, gehen spurenweise in den Urin über, dasselbe gilt für Diastase, Ptyalin, Emulsin. Die Enzyme erwiesen sich als nicht giftig, auch wenn sie während einer Woche in Mengen von 2 g täglich subcutan injicirt wurden. *Ld.*

A. Dastre. Verdauung ohne Verdauungsfermente[1]. — Frische Eiweifskörper, wie Fibrin, Albumin, Caseïn, können durch die Einwirkung von Salzlösungen, die antiseptisch wirken, in derselben Weise verändert werden, wie durch den Einflufs des Magensaftes. Fibrin, welches mit einer 10- bis 15 proc. Lösung von Kochsalz oder von Chlorammonium, oder mit einer 2 proc. Lösung von Chlornatrium längere Zeit behandelt wurde, lieferte zwei Globuline, dann Proteosen und schliefslich Peptone. Am schnellsten vollzieht sich der Vorgang bei 40° und bei lebhafter Lichtwirkung. Die Kenntnifs dieser Thatsache ist wichtig, weil sie vor Fehlern schützt bei der Anstellung von Verdauungsversuchen bei Gegenwart von Salzlösungen. Was die Erklärung des Vorganges anbelangt, so mufs man entweder annehmen, dafs die Salzlösungen auf den unbeständigen Eiweifskörper physikalisch einwirken, oder dafs unvermeidlich anhaftende Spuren von löslichen Fermenten die Wirkung verursachen. Dastre spricht sich für die erste Auffassung aus. *Ld.*

A. Béchamp. Existirt eine Verdauung der Eiweifskörper ohne Verdauungsfermente[2]? — Die Beobachtungen von Dastre[3] über die Umwandlung der Eiweifskörper durch Einwirkung von Salzlösungen sind eine Bestätigung früherer Untersuchungen von Béchamp. Mit der von Dastre gegebenen Erklärung ist Béchamp nicht einverstanden, er sieht vielmehr die Ursache

[1]) Compt. rend. **118**, 959—962. — [2]) Daselbst, S. 1157—1160. — [3]) Siehe das vorhergehende Ref.

der Umwandlung des Fibrins, mit dem Dastre seine Versuche angestellt hat, in den von ihm schon früher[1]) beschriebenen Mikrozymen. *Ld.*

A. Samojloff. Bestimmung der fermentativen Kraft von Flüssigkeiten, welche Pepsin enthalten, nach der Methode von Mett[2]). — Die Methode von Mett besteht darin, dafs man in Glasröhrchen von 1 bis 2 mm Durchmesser und 20 cm Länge frisches Hühnereiweifs aufsaugt, diese dann in Wasser von 95° bringt, worauf sofort Coagulation eintritt und die Röhrchen zum Gebrauche fertig sind. Die Eiweifsröhrchen werden in die zu prüfende Flüssigkeit gelegt, welche dauernd auf 39° erwärmt ist. Nach zehn Stunden wird in Eis abgekühlt und die Länge der verdauten Theile bis auf 0,5 mm genau gemessen. Der von Borisoff aufgestellte Satz: Die Verdauungsgeschwindigkeiten verhalten sich bei sonst gleichen Bedingungen zu einander wie die Quadratwurzeln der Pepsinmengen, trifft nur bei sehr starken Verdünnungen zu; je concentrirter die Pepsinlösung, desto mehr weichen die Zahlen von dieser Gesetzmäfsigkeit ab. *Ld.*

M. Hahn. Ueber die Einwirkung verschiedener Säuren bei der Pepsinverdauung[3]). — Verfasser führte Versuche mit Salpeter-, Schwefel-, Phosphor-, Bor-, Oxal-, Citronen- und Weinsäure aus in der Richtung, ob sich diese Säuren bei der Pepsinverdauung in äquivalenten Mengen vertreten können. Bei allen Versuchen wurden Vergleiche angestellt mit einer mittelst Pepsin hergestellten Verdauungsflüssigkeit, die 0,281 Proc. Salzsäure enthielt, und als Nährsubstrat Eiweifslösung, feuchtes oder vollkommen lufttrockenes Fibrin und coagulirtes Eieralbumin benutzt. Die Versuchsergebnisse zeigten, dafs die genannten Säuren sich nicht in äquivalenten Mengen vertreten können, dafs die Salzsäure in der Gleichmäfsigkeit der Verdauungskraft den anderen Säuren überlegen, dafs die Wirkung der einzelnen Säuren den verschiedenen Eiweifsarten gegenüber verschieden ist, und dafs im Allgemeinen die organischen Säuren in ihrem Verdauungsvermögen hinter den anorganischen zurückstehen. Bezüglich der mehrbasischen anorganischen Säuren hat es den Anschein, dafs sie Verbindungen mit Eiweifs und Pepton bilden, und dafs aus diesem Grunde ihre Wirksamkeit gegenüber der Salzsäure vermindert wurde. In der That wurden die Unterschiede verringert, wenn auch nicht aufgehoben, als die Concentration der Schwefelsäure

---

[1]) JB. f. 1869, S. 804. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. **33**, 309—310. — [3]) Virchow's Arch. **137**, 597—604.

gegen früher verdoppelt, diejenige der Phosphorsäure verdreifacht wurde. Der Unterschied in der Wirkung zwischen anorganischen und organischen Säuren ist vielleicht auf den Unterschied zurückzuführen, welchen diese Säuren bei hydrolytischen Processen, zu denen die Peptonisirung wahrscheinlich auch gehört, im Allgemeinen zeigen. Die Borsäure übt im Einklange mit ihren antiseptischen Eigenschaften keine verdauende Wirkung aus, zudem giebt sie mit den meisten Eiweifskörpern unlösliche Niederschläge. Aus den Versuchen des Verfassers folgt, dafs als Ersatz für Salzsäure in der Magenverdauung am besten die Phosphorsäure geeignet ist, welche besonders den festen Eiweifskörpern gegenüber eine besondere Verdauungskraft aufweist. *Kp.*

E. Hübner. Ueber den Einflufs der Halogensäuren auf die Pepsinverdauung[1]). — Die Versuche wurden mit Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in der Weise angestellt, dafs der Peptongehalt der mit den einzelnen Säuren versetzten Verdauungsflüssigkeiten nach genau der gleichen Zeit der Einwirkung auf Eiweifs quantitativ bestimmt und die unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Werthe mit einander verglichen wurden. Es ergab sich, dafs Flufssäure bei 1:1000 und 4:1000 eine intensivere Verdauungskraft als Salzsäure in gleichen Concentrationen entwickelt. Während bei Salzsäure ein langsames Ansteigen der Werthe mit der Concentration stattfindet und der Werth bei 4:1000 nicht wesentlich höher, als der bei 2:1000 ist, findet sich bei Flufssäure eine erhebliche Steigerung zwischen beiden Concentrationen. In einer zweiten Versuchsreihe bei Labverdauung wurde der höchste Werth an Pepton für Salzsäure bei einer Concentration der Säure von 6:1000 und für Flufssäure bei einer solchen von 4:1000 erreicht. Der Bromwasserstoffsäure ist eine höhere verdauende Kraft beizumessen, als der Jodwasserstoffsäure. Mit Flufs- und Salzsäure halten beide Säuren hinsichtlich ihrer Verdauungskraft keinen Vergleich aus. Das Optimum der Concentration ist bei 4:1000 sicher nicht überschritten, wahrscheinlich aber noch nicht erreicht. Nach ihrer Verdauungskraft geordnet, sind die Halogenwasserstoffsäuren in der Reihenfolge: Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure zu nennen; die Verdauungskraft dieser Säuren verhält sich demnach umgekehrt, wie ihre Molekulargewichte. *Kp.*

Rudolf S. Dubs. Der Einflufs des Chloroforms auf die künstliche Pepsinverdauung[2]). — Die künstliche Verdauung wird

[1]) Fortschr. Medicin 12, 163—171. — [2]) Diss. 1894, Berlin; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 59.

durch die Gegenwart von 0,23 und 0,36 Proc. Chloroform in der aus künstlichen Pepsinpräparaten dargestellten Verdauungsflüssigkeit befördert, dagegen behindert, sobald die Flüssigkeit mit Chloroform gesättigt ist. Beim Schütteln mit überschüssigem Chloroform wird das Lösungsvermögen der Verdauungsflüssigkeit für Eiweifs bedeutend herabgesetzt, weil das Pepsin vom Chloroform niedergerissen wird. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine Verdauungsflüssigkeit während einer verschiedenen Zeitdauer nimmt die eiweifslösende Kraft derselben zunächst stets ab; war der Luftstrom ein mäfsig starker und die Dauer der Einwirkung keine allzu lange (eine bis zwei Stunden), so nimmt das Lösungsvermögen später wieder zu, ja übersteigt schiefslich noch den ursprünglichen Betrag. Ein aus frischer Magenschleimhaut hergestellter Magensaft zeigt dem Chloroform und dem Luftstrom gegenüber das gleiche Verhalten. Jedoch übt hier der Gehalt an Albumosen und Pepton eine schützende Wirkung aus, insofern bei einem hohen Gehalt an diesen Substanzen eine ungleich gröfsere Menge Chloroform zugesetzt werden mufs, um einen hemmenden Einflufs zu erzielen. *Kp.*

C. W. Latimer u. J. W. Warren. Zur Ptyalinogenfrage [1]). — Dafs in den Drüsen des Magens und des Pankreas die Fermente nicht fertig gebildet, sondern als Vorstufen *(Zymogene)* vorhanden sind, gilt für erwiesen. Nur bei den Speicheldrüsen ist bislang die Anwesenheit eines ähnlichen Zymogens *(Ptyalinogen)* noch nicht festgestellt worden. Verfasser haben Speicheldrüsen mit Chloroformwasser, wie üblich, ausgezogen und dabei gefunden, dafs, während bei vielen Drüsen, namentlich des Kaninchens, ein fertiges Ferment von ansehnlicher Kraft in den Auszug übergeht, bei anderen, so beim Schaf, öfters keine Spur eines amylolytischen Ptyalins zu gewinnen ist. Wenn aber solche Drüsen, die fermentlos sind oder durch mehrmaliges Ausziehen das fertige Ferment verloren haben, mit ganz verdünnter Essigsäure in geeigneter Weise behandelt werden, so gelingt es in vielen Fällen, einen Auszug zu gewinnen, der nach der Neutralisation gekochte Stärke in Zucker umzuwandeln vermag. Das Zymogen der Speicheldrüsen scheint weniger löslich zu sein, als die ähnlichen Substanzen in den anderen Drüsen des Verdauungstractus. Statt des Chloroforms kann auch eine 1 proc. Lösung von Fluornatrium zum Ausziehen der Drüsen verwendet werden. *Kp.*

D. B. Dott. Die verdauende Wirkung des Papains und

[1]) Centralbl. f. Physiol. **8**, 211—212.

Pepsins [1]). — Vergleichende Verdauungsversuche mit Papain und Pepsin ergaben, dafs das erstere bei Körpertemperatur weit weniger lösend auf coagulirtes Eiweifs wirkt, als Pepsin. *Ld.*

G. Sharp. Die Wirkung des Papains auf Hühnereiweifs und Serumalbumin in saurer und alkalischer Lösung [2]). — Das Papain wirkt auf wenig beständige Eiweifskörper, indem es dieselben löst und in Proteosen überführt, niemals aber Peptone erzeugt; derselbe Vorgang findet bei andauernder Wirkung von kohlensäurehaltigem Wasser statt und wird durch die Anwesenheit einer schwachen Säure, wie Milchsäure, beschleunigt. Pepsin dagegen wirkt auf die beständigsten Eiweifskörper und erzeugt schliefslich aus ihnen Peptone. Das Papain hat vielleicht die Aufgabe, das Pflanzeneiweifs in lösliche Albumose umzuwandeln. *Ld.*

S. Rideal. Einige Bemerkungen über die Papainverdauung [3]). — Rideal kritisirt zunächst die Angaben von Sharp [4]) und constatirt durch Versuche, dafs die Wirkung des Papains auf Eiweifskörper über das Stadium der Deuteroalbumose hinausgeht. *Ld.*

S. Rideal. Die Bedingungen der Papainverdauung [5]). — Die günstigste Temperatur für die Papainverdauung ist bei 40°. Wird für 100 Thle. Eiweifs 1 Thl. Papain angewandt, so erfolgt rasche Wirkung, die durch erhöhten Zusatz des Papains nur wenig vergröfsert wird. In concentrirten Lösungen wirkt das Papain weit energischer, als in verdünnten. Ein Zusatz von Natriumbicarbonat bis zu 0,5 Proc. erhöht das Verdauungsvermögen, desgleichen ein Zusatz von Säure, Zusatz von Kochsalz wirkt verzögernd; ebenso ein Zusatz von Formaldehyd. *Ld.*

A. Hirsch. Ueber Papain und seinen Werth als Digestivum [6]). — Das zu den Versuchen des Verfassers verwendete, aus der Fabrik von Böhringer u. Reufs stammende Papainpräparat stellte ein feines, weifsgelbliches Pulver von eigenthümlich aromatischem Geruch dar, das in destillirtem Wasser nur theilweise, besser, aber auch nur unvollständig, in schwach soda- oder salzsäurehaltigem Wasser löslich war. Die Lösungen gaben die Biuretreaction, die Albumose-, aber keine deutliche Albuminfällung. Der Gehalt an Stickstoff betrug 7 Proc. und daher derjenige an Eiweifs 43,7 Proc. Die Auflösung geronnenen Hühnereiweifses durch das Präparat in neutraler Lösung erfolgte verhältnifsmäfsig langsam und ganz wesentlich langwieriger, als durch Pepsinsalzsäure oder

[1]) Pharm. J. Trans. 53, 758. — [2]) Daselbst, S. 757—758. — [3]) Daselbst, S. 845—847. — [4]) Siehe das vorhergehende Referat. — [5]) Pharm. J. Trans. 54, 183—185. — [6]) Therapeut. Monatsh. 8, 609—614.

Pankreatin in alkalischer Lösung. In 1 proc. Sodalösung findet eine Verdauung nicht mehr statt. Erheblich energischer geht dagegen die Proteolyse des geronnenen Hühnereiweifses durch Papain in salzsaurer Lösung vor sich, während Milchsäure wieder hemmend wirkt, Chlornatrium und Natriumphosphat keinen störenden Einflufs zeigen. Frisches Fibrin wurde in neutraler, alkalischer und salzsaurer Suspension rasch zur Lösung gebracht. Rohes geschabtes Fleisch wird gleichfalls leicht verdaut. 0,1 g Papain peptonisirte in vier Stunden bei 38° von 20 ccm Eiweifslösung in neutraler Flüssigkeit 57 Proc., in 0,25 proc. Sodalösung 52 Proc. und bei Gegenwart von 0,27 Proc. Salzsäure 36 Proc. Diese Zahlen stehen, soweit neutrale und alkalische Medien in Betracht kommen, den bei Pepsinverdauung gefundenen Werthen nicht nach. Es ergiebt sich somit, dafs das vom Verfasser verwendete Papainpräparat Fibrin, rohes Fleisch und Eieralbumin in neutralen und schwach alkalischen Medien ganz energisch verdaut, coagulirtes Hühnereiweifs in neutraler und schwach alkalischer Flüssigkeit zwar auch zur Auflösung bringt, aber erheblich langsamer. Papainpräparate verschiedenen Ursprungs, ja sogar solche, welche nach derselben Methode dargestellt sind, können in ihrer Wirksamkeit ganz verschieden sein. Zur Erklärung mufs angenommen werden, dafs das ursprüngliche, zur Verarbeitung dienende Material pharmakodynamisch verschieden sein kann oder aber während der Aufbewahrung oder des Transportes Veränderungen erleidet. Versuche an Menschen lassen in bestimmten Fällen die Verabreichung von Papain angezeigt erscheinen. *Kp.*

H. Beitrag zur Kenntnifs einiger Papayapräparate des Handels[1]). — Es wurden im Ganzen zehn Präparate geprüft, einige wirkten nur in alkalischer Lösung, die anderen sowohl in alkalischer, als auch in saurer Lösung fibrinlösend. Es wurde nun aus dem frischen Milchsafte von Carica Papaya durch Fällen mit Alkohol das Ferment abgeschieden und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, dasselbe wirkte nur in alkalischer Lösung fibrinlösend. *Ld.*

Richard Peters. Das Lab und die labähnlichen Fermente[2]). — Natürliche und künstliche Lösungen des Milchcaseïnogens, sowie Lösungen von Caseïn, Molkeneiweifs, von Eiweifsarten thierischen und pflanzlichen Ursprungs lassen sich unter bestimmten Bedingungen, besonders aber bei Gegenwart von Calciumhydroxyd,

[1]) Pharm. Zeitschr. 39, 325; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1092. — [2]) Preisschrift, Rostock 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1045—1046.

durch Lab fällen. Werden die erhaltenen Niederschläge wieder in Lösung gebracht, so gelingt die Fällung zu wiederholten Malen; man beobachtet jedoch, dafs ein Theil des Eiweifses in Lösung bleibt, was auf eine Spaltung des Eiweifsmoleküls hinweist. Dem thierischen Lab in ihrer Wirkung gleich sind die pflanzlichen Labfermente, besonders auch in Bezug auf ihr Verhalten bei Gegenwart fremder Substanzen. *Kp.*

E. Cavazzani. Ueber die diastatische Wirkung des Blutplasmas[1]). — Bei der diastatischen Wirkung des Blutplasmas handelt es sich nicht um das Bluteiweifs, sondern um ein wahres Ferment. Die Wirkung erreicht ihr Maximum bei den Omnivoren, fällt beim Schwein ab, ist bei den Vögeln mittelstark, bei den Pflanzenfressern am schwächsten. Das Blutplasma der Pfortader wirkt stärker diastatisch, als das anderer Venen und Arterien. Das Blutferment dürfte für die Verdauung bestimmt sein. Die günstigste Temperatur für die Wirkuug dieses Fermentes ist zwischen 30 und 38°, bei 75° ist sie fast verschwunden. Zunahme der Acidität und der Alkalescenz erwies sich schädlich. *Ld.*

N. P. Schierbeck. Zu W. Ebstein's und C. Schulze's: „Ueber die Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Thierkörpers" [2]). — Verfasser stellt fest, dafs W. Ebstein[3]) im Gegensatz zu früheren Anschauungen nunmehr, gleichwie vorher der Verfasser, zu dem Ergebnifs gelangt ist, dafs die Kohlensäure in alkalischer Flüssigkeit stets fördernd auf die Thätigkeit der thierischen Diastasen einwirkt. Dagegen hat Ebstein die förderude Wirkung der Kohlensäure auch bei neutraler Reaction nicht immer nachzuweisen vermocht. Verfasser hegt die Ansicht, dafs es Ebstein gelingen wird, auch diese Nichtübereinstimmung zwischen seinen und des Verfassers Versuchen zu beheben, wenn er seine Versuche unter bestimmten Vorsichtsmafsregeln wiederholt, welche vom Verfasser näher bezeichnet werden. *Kp.*

E. Salkowski u. Jamagiwa. Ueber das Oxydationsferment der Gewebe[4]). — Jaquet hat den Nachweis geführt, dafs die Gewebe des Körpers ein durch Wasser ausziehbares, das Leben des Protoplasmas überdauerndes Ferment enthalten, welches die Oxydation von Salicylaldehyd zu Salicylsäure durch den Luftsauerstoff zu vermitteln und, nach neueren Beobachtungen von

[1]) Centralbl. f. Physiol. 7, 834; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 825. — [2]) Centralbl. f. Physiol. 8, 210—211. — [3]) Vgl. JB. f. 1893, S. 1999. — [4]) Centralbl. f. med. Wiss. 32, 913—914.

W. Spitzer, auch Traubenzucker zu oxydiren vermag. Nach den Versuchen der Verfasser ist der Gehalt der einzelnen Gewebe an dem oxydirenden Ferment ganz aufserordentlich verschieden. Am gröfsten erwies er sich in der Milz, fast ebenso grofs in der Leber; die Niere enthält nur etwa $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$, das Pankreas $^1/_{100}$ bis $^1/_{20}$, der Muskel $^1/_{100}$ und noch weniger des Gehaltes der Milz. Zu den Versuchen diente Salicylaldehyd; die Menge der entstehenden Salicylsäure wurde colorimetrisch mit Eisenchlorid festgestellt. Es wurde theils mit Organbrei und physiologischer Kochsalzlösung, theils mit filtrirten Auszügen der Organe gearbeitet und in beiden Fällen dieselben Resultate erhalten. *Kp.*

Karl Ritter von Hofmann. Zur Kenntnifs der Eiweifskörper in den Tuberkelbacillen [1]. — Verfasser hat im Ganzen sechs Arten von Eiweifskörpern aus den Tuberkelbacillen erhalten. Wasserlösliches Eiweifs oder *Albumin*, ferner in verdünnten Säuren lösliches Eiweifs, hauptsächlich *Globulin*, sowie in verdünnten Alkalien lösliches Eiweifs in dreierlei Formen, von denen die erste durch Neutralisation des alkalischen Auszuges, die zweite durch Ansäuern, die dritte durch Alkohol gefällt war. Die erste dieser drei Formen bestand aus *Acidalbumin* und ist vielleicht aus Globulin entstanden. Schliefslich wurde noch ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht lösliches Eiweifs gewonnen, welches durch langes Kochen als *Albuminat* erhalten wurde. Bei allen sechs Arten waren die Eiweifsreactionen deutlich ausgesprochen. Die Gerinnungstemperaturen des Acidalbumins und des Albuminats lagen bei 60 und 65°. Die Gesammtmenge der Eiweifskörper betrug in einem Falle etwa 23 Proc. der gesammten Tuberkelbacillenmasse; davon entfiel die Hälfte auf die durch Kochen erhaltenen Albuminate und von dem Rest der gröfste Theil auf den alkalischen Auszug. Der durch Neutralisation des alkalischen Auszuges gewonnene Eiweifskörper, sowie das durch Kochen mit Kalilauge erzeugte Albuminat riefen, tuberculösen Meerschweinchen injicirt, bei diesen dieselbe allgemeine und locale Reaction hervor, wie das Koch'sche Tuberculin. *Kp.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Lösungen, welche Stoffwechselproducte und Bestandtheile pathogener Spaltpilze in ausschliefslicher Mischung mit Nichtproteïnstoffen enthalten. D. R.-P. Nr. 77229 [2]. — Tuberkelbacillen werden auf völlig proteïn-

---

[1] Wien. klin. Wochenschr. 7, 712—714. — [2] Patentbl. 15, 863.

freien Nährböden cultivirt, die Asparagin oder andere Amidosäuren, sowie die Asche von Fleischextract enthalten. *Sd.*

Bordoni-Uffreduzzi. Ein Fall von fuchsinähnlicher Bacterienfärbung des Fleisches [1]). — Es handelte sich um Rothfärbung des Fleisches von einem Huhn durch den Bac. prodigiosus. Der Bacterienfarbstoff unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich vom Fuchsin; er löst sich in Wasser und Alkohol, die Lösung ist der des Fuchsins ähnlich, hat aber einen gelben Stich; die Lösung wird durch Ammoniak gelblich, aber nicht ganz entfärbt. Läfst man einen Wollfaden in der mit Ammoniak behandelten Farbstofflösung kochen und behandelt dann mit Kalilauge, so bleibt die rothe Farbe erhalten; der Aetherextract dieser alkalischen Flüssigkeit ist farblos und zeigt auf Essigsäurezusatz nur ganz leichte Röthung. Die Lösung des Prodigiosus-Farbstoffes verliert auf Zusatz von Salzsäure ihren gelben Reflex und wird schön fuchsinroth. Der Farbstoff der Prodigiosusculturen scheint ein Gemenge von zwei Farbstoffen zu sein. *Ld.*

v. Udránszky. Bacteriengifte [2]). — Verfasser erörtert zunächst die Möglichkeit, die bisher bekannten Bacteriengifte chemisch in Gruppen einzutheilen. Neben den *alkaloidähnlichen* und den *eiweifsartigen Bacteriengiften* sind noch solche *Bacterientoxine* beschrieben worden, welche zu keiner der beiden erstgenannten Classen zu rechnen, aber auch noch so wenig erforscht sind, dafs hinsichtlich ihrer Zugehörigkeit zu irgend einer Gruppe chemischer Verbindungen zur Zeit Bestimmtes nicht zu sagen ist. Die *Toxalbumine* ohne Weiteres als mit unbekannten Substanzen mehr oder minder verunreinigte Eiweifskörper zu betrachten, ist nach Verfassers Ansicht keineswegs für alle Fälle statthaft. Im Uebrigen wird auf die Wichtigkeit von Untersuchungen über das Verhalten der eiweifsähnlichen Bacteriengifte gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen, über die Beziehungen der chemischen Eigenschaften der Gifte zu der chemischen Zusammensetzung des Nährsubstrates und der Bacterienzelle, sowie über den Zusammenhang zwischen Bacterienplasma und Giftbildung hingewiesen und die Bedeutung solcher Versuche auch für die Pathologie hervorgehoben. *Kp.*

R. Neumeister. Ueber das Vorkommen und die Bedeutung eines eiweifslösenden Enzyms in jugendlichen Pflanzen [3]). — Die Angabe von Gorup-Besanez [4]) über das Vorkommen eines

[1]) Hygien. Rundsch. 4, 12—14; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 914—915. — [2]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 16, 742. — [3]) Zeitschr. Biol. 30, 47—463. — [4]) JB. f. 1874, S. 907.

eiweifslösenden Enzyms in Pflanzensamen ist von C. Krauch [1]) in Zweifel gezogen worden. Versuche von Neumeister haben nun ergeben, dafs gewisse Keimlinge (Gerste, Mohn, Rüben, Mais, Weizen) von einem bestimmten Vegetationsstadium an ein eiweifslösendes Enzym enthalten, welches, wie Pepsin, nur in saurer Flüssigkeit wirkt; es bedarf aber einer organischen Säure, weil es durch Salzsäure zerstört wird. Dasselbe Enzym ist in den ungekeimten Samen nicht enthalten und fehlt auch gewissen Keimlingen und jungen Pflanzen. Sämmtliche Keimlinge und jungen Pflanzen, welche das eiweifslösende Enzym enthielten, enthielten auch Pepton, welches offenbar während der Vegetation gebildet worden ist, indem das Enzym Eiweifsstoffe gespalten hat. Pepton findet sich auch in Keimlingen, die kein Enzym enthalten. In Lupinen-, Wicken- und Haferkörnern findet sich reichlich Pepton; dieses ist hier als Reservematerial zu betrachten, das während des Wachsthums allmählich verbraucht wird. Erbsen- und Roggensamen enthalten kein Pepton; da die jungen Erbsen- und Roggenpflanzen Pepton, aber kein eiweifsverdauendes Ferment enthalten, so mufs wohl das Protoplasma hier die digestiven Processe besorgen. *Ld.*

J. V. Egoroff. Ueber die Diastase aus Getreide [2]). — Egoroff hat durch Extraction von Malz mit 30proc. Weingeist und fractionirte Fällung des filtrirten Auszuges mit absolutem Alkohol die *Diastase* als ein gelblichweifses, in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit lösliches Pulver erhalten, welches schwach alkalisch reagirt und durch Guajaktinctur und Wasserstoffhyperoxyd tief blau wird. Bei der Elementaranalyse dieser Diastase ergaben sich folgende Zahlen:

Wasserstoff . .	6,78 Proc.	Schwefel	0,70 Proc.
Kohlenstoff . .	40,24 „	Phosphor	1,45 „
Stickstoff . . .	4,70 „	Asche	4,60 „

Ld.

P. Guichard. Zusammensetzung und Analyse der Hefe [3]). — Nach einer Zusammenstellung der Resultate älterer Analysen theilt Guichard die Ergebnisse seiner Untersuchungen mit. Danach enthält die Hefe im Mittel 72 Proc. Wasser, sie hat das spec. Gew. 1,18, enthält Spuren von Stärke, aber der wässerige Auszug reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Der Aschengehalt beträgt 1,94 bis 2,16 Proc., der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt: 5,32 Proc., mit Natronkalk bestimmt: 6,16 Proc. Durch

[1]) JB. f. 1882, S. 1253. — [2]) Monit. scientif. 43, 741—742. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 230—239.

Extraction mit Lauge erhält man das Hefenucleïn; der Fettgehalt beträgt 1,4 Proc. Die mit kaltem und heifsem Wasser, sowie mit kalten verdünnten Säuren bereiteten Hefeauszüge sind optisch inactiv. Heifses Wasser extrahirt 7,56 bis 11,7 Proc. Hefenbestandtheile, gröfstentheils Nucleïn. Durch die Einwirkung verdünnter Säuren in der Siedehitze entsteht eine kleine Menge Zucker; man kann auf diese Weise den Stärkegehalt ermitteln. Die Handelssorten enthalten 6 bis 35 Proc. Stärke. Zum Schlusse wird ein Apparat zur Bestimmung der Gährkraft der Hefe beschrieben, welcher bequem die Messung der bei der Gährung auftretenden Kohlensäure gestattet. *Ld.*

L. Liebermann und B. v. Bittó. Ein Beitrag zur Chemie der Hefezellen[1]). — Aus stärkefreier Hefe wurde durch Behandeln mit Salzsäure und sehr wenig chlorsaurem Kalium, durch Waschen mit Wasser, Essigsäure und Kochen mit verdünnter Kalilauge reine Cellulose gewonnen, welche die Reaction mit jodhaltiger Chlorzinklösung sehr schön zeigte. Die aus der Hefe abgeschiedene *Nucleïnsäure* lieferte, wenn sie sorgfältig mit Wasser ausgekocht wurde, bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure keine reducirende Substanz; demnach ist die früher wiederholt in dieser Nucleïnsäure nachgewiesene Kohlehydratgruppe als Beimengung zu betrachten. *Ld.*

E. Salkowski. Ueber die Kohlehydrate der Hefe[2]). — Die bisherigen Kenntnisse über die Kohlehydrate der Hefe reichen nicht aus, um die fermentative Zuckerbildung in derselben zu erklären, daher wurde das Studium dieser Kohlehydrate unternommen. Das *Hefegummi* wird durch Auskochen der Hefe mit verdünnter Kalilauge und Fällen des filtrirten Decoctes mit Fehling'scher Lösung abgeschieden, durch Zersetzen des entstandenen Kupferniederschlags mit Salzsäure, Fällen mit Alkohol, Waschen mit Alkohol und Aether als weifses Pulver erhalten, das sich leicht in Wasser löst, nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt ist und das specifische Drehungsvermögen $\alpha_D = 90,1^{\circ}$ hat. Die wässerige Lösung wird gefällt durch Bleiessig und Ammoniak, Eisenchlorid und Ammoniak, Barytwasser, Fehling'sche Lösung, Kupfersulfat und Natronlauge. Es ist dem Gummi arabicum ähnlich, aber doch leicht davon zu unterscheiden; beim Kochen mit Säuren liefert es einen Zucker, der noch nicht näher untersucht ist. Die Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure fällt negativ aus. Die Hefe enthält von diesem Gummi 2 Proc. In

[1]) Centralbl. f. Physiol. 7, 857—859. — [2]) Ber. 27, 497—502.

einer weiteren Abhandlung[1]) rechtfertigt Salkowski sein Uebersehen der über Hefegummi von Hessenland veröffentlichten Abhandlung, welcher das Hefegummi nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt betrachtet und den bei der Hydrolyse entstehenden Zucker der Hauptsache nach als d-Mannose nebst wenig Dextrose anspricht. Eine dritte Abhandlung[2]) behandelt die *Hefecellulose*. Der bei dem Auskochen der Hefe mit Lauge bleibende Rückstand ist hauptsächlich Hefecellulose, welche sich durch Erhitzen mit Wasser bei 2 bis $2^1/_2$ Atm. in zwei Antheile spalten läfst; der eine bleibt ungelöst, wird durch Jod nicht gefärbt und kann daher Achroocellulose genannt werden, der lösliche Antheil Erythrocellulose, er wird durch Jod braunroth gefärbt. Die letztere liefert mit Wasser ähnlich dem Glycogen eine opalisirende Lösung, das specifische Drehungsvermögen ist 173,7°. Die Analyse entspricht nicht genau der Formel $C_6H_{10}O_5$, es scheint, dafs das bei 110° getrocknete Präparat noch Wasser gebunden enthält. Beim Behandeln dieses Antheils der Cellulose mit Säuren entsteht fast quantitativ d-Glucose, wie aus dem Glycogen, welchem derselbe sehr ähnlich ist; vielleicht beziehen sich einige Angaben über das Vorkommen von Glycogen in der Hefe auf das eben beschriebene Theilproduct der Hefecellulose. Die Achroocellulose ist nicht einheitlich, sie liefert beim Behandeln mit Säuren vorwiegend Glucose, aber auch nicht unerheblich Mannose. *Ld.*

J. de Rey-Pailhade. Studien über die chemischen Eigenschaften des alkoholischen Extractes der Bierhefe: Kohlensäurebildung und Sauerstoffabsorption[3]). — Ein bei 0° bereiteter alkoholischer Hefeauszug von ungefähr 22 Proc. Alkoholgehalt, welcher durch Filtration von lebenden Organismen vollständig befreit wurde, entwickelte in der Kälte bei der Einwirkung auf Schwefel Schwefelwasserstoff, entwickelte spontan Kohlensäure und absorbirte den Sauerstoff der Luft. Der alkoholische Hefeextract enthält reichlich *Philothion*. *Ld.*

A. J. Brown. Der specifische Charakter der Gährfunction der Hefezelle[4]). — Pasteur's physiologische Theorie der Gährung nimmt an, die Gährung sei Leben der Hefe ohne Sauerstoff der Luft; zur Begründung führt er Versuche aus, in denen Zuckerlösung durch Hefe vergährt unter verschiedenem Luftzutritt; als Gährvermögen bezeichnet er das Gewicht der entstandenen Hefe

[1]) Ber. 27, 925—926. — [2]) Daselbst, S. 3325—3329. — [3]) Compt. rend. 118, 201—203. — [4]) Chem. Soc. J. 65, 911—923.

zum Gewicht des vergohrenen Zuckers. Brown hat diese Versuche wiederholt und gefunden, dafs dieses Verhältnifs von der Menge des vorhandenen Zuckers abhängt, und dafs das Verhältnifs der entstandenen Hefe zu dem vergohrenen Zucker nicht der wahre Ausdruck der Gährkraft der Hefe ist. Da Pasteur's Theorie durch die Experimente über die Gährkraft gestützt ist, diese Experimente aber nicht correct angestellt sind, so entbehrt diese Theorie des experimentellen Beweises. *Ld.*

Schnell. Erfahrungen bei der Hefereinzucht und der Verwendung rein gezüchteter Hefen zur Weinvergährung[1]). — In einem auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie in Köln am 22. Mai 1894 gehaltenen Vortrage bespricht Schnell zunächst ausführlich jene Arbeiten, welche sich auf Grund der Untersuchungen von Hansen über die Hefe mit der Reinzucht der Hefe und deren Verwendung bei der Weingährung beschäftigen, sodann theilt er detaillirt die Methode mit, welche er zur Hefereinzucht verwendet und führt einige mit Reinhefe erzielte Resultate an. Bemerkenswerth ist, dafs die meisten Berichte über Gährungsversuche mit Reinhefe dahin lauten, dafs die Gährung wesentlich länger dauert, als bei dem alten Verfahren. Bezüglich des erzielten Productes berichten die Versuchsansteller, dafs der Erfolg günstig war; es wurde eine Verbesserung der Weine erzielt sowohl in Hinsicht auf Geruch und Geschmack, als auch auf Klärung und Haltbarkeit. Es ist nun die Aufgabe zu lösen, die Reinhefe im Moste, trotz Eigenhefen, Bacterien und Schimmelpilzen, zu voller und alleiniger Wirkung zu bringen; vielleicht wird dies durch wiederholte Umzüchtung in Nährlösungen mit steigendem Gehalte an schwefliger Säure gelingen. *Ld.*

N. v. Chudiakow. Untersuchungen über die alkoholische Gährung[2]). — Die Frage über den Temperatureinflufs auf die Gährungsintensität ist nicht erledigt; deshalb wurde eine neue Untersuchung angestellt, der sich Versuche über Gährung in reinem Zuckerwasser, über Wirkung des Sauerstoffs auf die Gährung und auf die Vermehrung zugesellten. Die Beobachtungen über Gährung in reinem Zuckerwasser führten zu folgenden Resultaten: 1. Die Gährung bei Luftzutritt in reinem Zuckerwasser findet auf die Dauer nicht statt; wenn sie längere Zeit dauert, beruht dies darauf, dafs durch Absterben eines Theiles

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 417—425. — [2]) Landw. Jahrb. 23, 391—534.

der Hefe das Substrat seine Zusammensetzung ändert, wobei Vermehrung der Hefezellen stattfindet. 2. Bei Anwendung kleiner Hefemengen in reinem Zuckerwasser sterben die Hefezellen allmählich ab; nach Verlauf einer bestimmten Zeit kann selbst bei Herstellung normaler Bedingungen für das Wachsthum die Gährung nicht wieder hervorgerufen werden. 3. Das Aufhören der Gährthätigkeit und Absterben der Hefezellen tritt je nach der Temperatur verschieden schnell ein, im Allgemeinen bei höheren Temperaturen schneller, als bei niederen. Die Wirkung von Sauerstoff auf die Vergährung verschiedener Nährsubstrate ist verschieden, im Allgemeinen um so weniger hemmend, je günstiger die Ernährungsbedingungen sind. Entgegengesetzte Angaben in der Literatur beruhen auf unzureichenden Versuchen. In Bezug auf die Vermehrung der Hefe ist es wahrscheinlich, daſs der Sauerstoff in Zuckerpeptonlösung entweder keine Wirkung oder nur eine mäſsig begünstigende ausübt. Die Thatsache, daſs das verschiedene Verhalten gegen den Sauerstoff sowohl von Seite der Gährthätigkeit, als auch der Vermehrung hauptsächlich durch die Art der Stickstoffernährung bedingt ist, macht den Gedanken plausibel, daſs die Ursache dieses Zusammenhanges in irgend einer Weise mit dem Stickstoffumsatz in der Hefezelle verknüpft ist. Die heut zu Tage allgemein verbreitete Ansicht, daſs die Gährung im Gegensatze zur Athmung ein ausgesprochenes Optimum hat, ist durch die bisherigen Untersuchungen nicht bewiesen; bei den letzteren herrschten immer Bedingungen, unter denen die Gährung von der Vermehrung der Hefezellen begleitet war, also das Endresultat sich aus dem Zusammenwirken zweier verschiedener Factoren zusammensetzte. Die Frage über die Existenz einer optimalen Temperatur ist nach den vorliegenden Thatsachen zu verneinen, der genaue Verlauf der Gährungscurve bei verschiedenen Temperaturen läſst sich aber nicht angeben. Nach Versuchen des Verfassers über intramolekulare Athmung der Hefe ist als erwiesen zu betrachten, daſs dieselbe und somit die früher angenommene Selbstgährung der Hefe nicht existirt, sie tritt scheinbar nur dann ein, wenn die Versuchshefe durch Bacterien verunreinigt ist, oder wenn die Hefezellen im Plasma noch Zucker enthalten. *Ld.*

D. Iwanowsky. Ueber den Einfluſs des Sauerstoffs auf die alkoholische Gährung[1]). — Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, daſs der Sauerstoff ohne Einfluſs auf die Gährungs-

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 17, 294—295.

energie der Hefe ist. Die Hefezellen sind vollkommen daran angepafst, ihre Energie nicht durch Oxydation, sondern durch Spaltung des Zuckers zu gewinnen, so dafs sie durch keinen noch so reichlichen Luftzutritt dazu gebracht werden können, wie aërobe Organismen zu athmen. Hierin ist ein wesentlicher Unterschied zwischen der alkoholischen Gährung der Hefe und der intramolekularen Athmung der höheren Pflanzen gegeben. Durch andauernden völligen Sauerstoffmangel wird andererseits die Lebensfähigkeit der Hefezellen herabgedrückt. Denn, wie Verfassers Versuche beweisen, übt der Sauerstoffzutritt einen begünstigenden Einflufs auf die Vermehrung der Hefezellen aus. *Kp.*

Alfred Koch und Hans Hosaeus. Das Verhalten der Hefen gegen Glycogen [1]). — Von Wortmann war darauf hingewiesen worden, dafs verschiedene Weinhefen in gelüftetem Rosinenmost mehr Kohlensäure bilden, als nach der Theorie aus dem verbrauchten Zucker durch alkoholische Gährung entstehen sollte. Zur Erklärung wurde angenommen, dafs die Hefe unter dem Einflufs des zugeführten Sauerstoffs einen Theil der in ihr enthaltenen Reservestoffe zu verathmen vermöge. Errera hatte dann die Ansicht aufgestellt, dafs der charakteristische Reservestoff sehr vieler Pilze, also auch der Hefe, das Glycogen sei. Verfasser haben in Folge dessen Versuche angestellt, ob Hefe überhaupt im Stande ist, künstlich der Nährlösung zugesetztes, aus Thieren dargestelltes Glycogen zu zersetzen. Es wurde dazu eine Bierhefe, eine Prefshefe und Frohberg-Hefe und als Nährsubstrat eine einprocentige Fleischextractlösung benutzt, welcher 0,5 Proc. Glycogen zugesetzt wurde. Es ergab sich, dafs die Anwesenheit von Glycogen in einer Nährlösung die Vermehrung der Hefe nicht, wie es sonst gute Nährstoffe, z. B. Dextrose, thun, erhöht. Das Glycogen wurde durch die verwendeten Heferassen auch bei langer Einwirkung nicht verbraucht, während es von Bacterien schnell zersetzt wurde. Ferner trat auf Kosten des dargebotenen Glycogens in der Hefezelle kein Glycogen auf, und wurde durch keine der verwendeten Hefearten, auch nicht durch die Frohberg-Hefe, Alkohol gebildet. Vielmehr zeigten die dem Versuch unterworfenen Glycogensorten (Kaninchen-, Kalbs- und Hefeglycogen) die bemerkenswerthe Eigenschaft, dafs ihre Gegenwart die Hefeernte und die Menge des bei der Gährung gebildeten Alkohols etwas vermindert, und zwar sowohl in schlechter Nährlösung (Fleischextract), wie in sehr guter (Bier-

[1]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 16, 145—158.

würze). Qualitativ verhielten sich die verwendeten Glycogensorten in den angeführten Beziehungen gleich, quantitativ zeigten sie hinsichtlich der Verminderung der Hefevermehrung kleine Unterschiede. Die Hefen vermögen somit sich weder auf Kosten des Glycogens zu ernähren, noch dasselbe in ihrem Innern zu speichern oder zu vergähren. Ebenso wenig bilden die Hefen ein in die umgebende Flüssigkeit diffundirendes Ferment, welches aus Glycogen eine gährungsfähige, diffusible Substanz erzeugt. Andererseits ist bekannt, dafs aus Leberglycogen unter dem Einflufs von Fermenten gährungsfähige Zuckerarten entstehen. *Kp.*

J. Effront. Ueber die Bildung der Bernsteinsäure und des Glycerins bei der alkoholischen Gährung [1]). — Die bei der alkoholischen Gährung auftretenden Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure ändern sich unter bestimmten Bedingungen und in verschiedenen Perioden der Gährung; sie sind am Beginne der Gährung sehr gering und erreichen den gröfsten Werth in den letzten Phasen, wenn die Gährkraft der Hefe fast erschöpft ist. *Ld.*

H. van Laer. Secundäre Gährungen und Nachgährungen des Bieres [2]). — In einem längeren Aufsatze wird zunächst die Entwickelung der Kenntnisse und Anschauungen über die Gährungen besprochen, dann werden die Ergebnisse der Reinzüchtung von secundären Hefen, sowie deren Wirkung auf die Kohlehydrate, welche bei den secundären Gährungen in Betracht kommen, mitgetheilt. *Ld.*

H. Will. Ein Beitrag zur Kenntnifs der sogenannten Glutinkörperchen in der Würze, im Bier und in der Hefe [3]). — In der Vorderwürze, wie in der gehopften Würze läfst sich beim Erkalten unter dem Mikroskop das Entstehen von Körnchen beobachten, die kleinen Harztröpfchen nicht unähnlich sehen und die sogenannten *Glutinkörperchen* sind. In der Praxis setzt sich ein grofser Theil dieser Körperchen zusammen mit häutigen Eiweifsausscheidungen als sogenanntes Geläger aus der Würze ab, während dieselbe auf dem Kühlschiff liegt; ein grofser Theil bleibt jedoch in der Würze suspendirt und gelangt somit in die Gährbottiche und schliefslich in das Jungbier, aus welchem die Körperchen sich erst beim Lagern vollständig absetzen. Das Fafsgeläger besteht neben Hefe, Eiweifshäutchen und wenigen Hopfenharztröpfchen wesentlich aus den Glutinkörperchen. Bezüglich der verschiedenartigen Formen, in welchen dieselben auf-

[1]) Compt. rend. **119**, 92—93. — [2]) Monit. scientif. **43**, 485—501. — [3]) Zeitschr. ges. Brauw. **17**, 187—189, 197—199, 205—207, 215—216, 231—234.

treten können, sei auf die Beschreibung im Original verwiesen. Nach dem Verhalten der Glutinkörperchen gegen destillirtes Wasser sind sie von einer dichten, zähen, in Wasser unlöslichen und nur wenig quellbaren Schicht oder Haut umgeben, während die eingeschlossene Substanz stark aufquillt und sich theilweise in Wasser löst. Auch verdünnter Alkohol verändert die Körnchen in auffallender Weise. Sie verlieren ihre Undurchsichtigkeit, im Innern treten Hohlräume auf, schliefslich bleibt nur mehr die Hülle übrig. Der ausgedrückte Inhalt, das *Glutin*, löst sich in Alkohol von 65 Proc. rasch bis auf wenige Reste auf. Die Lösung wird durch 93 proc. Alkohol unter Abscheidung eines gelblichen Gerinnsels gefällt, welches in 25 proc. Essigsäure und in 65 proc. Alkohol löslich ist und von concentrirter Salzsäure mit schön kirschrother Farbe gelöst wird. Die membranartige Hülle der Glutinkörperchen nimmt nach der Behandlung mit Alkohol Jod mit gelbbrauner Farbe auf. In absolutem Alkohol sind die Körperchen unlöslich. Bei der Einwirkung von Essigsäure erfolgt unter charakteristischen Formenänderungen Lösung wie beim Alkohol und Wasser, nicht von aufsen, sondern von innen heraus und zwar sehr leicht, während die Hülle stark quillt und der Auflösung längeren Widerstand entgegensetzt. Salzsäure verhält sich ähnlich wie Essigsäure; concentrirte Säure färbt die Hüllen rosaroth und giebt mit dem ausgeprefsten Inhalt, dem *Glutin*, eine gelbbraune Lösung, welche beim Erhitzen zum Sieden sich intensiv kirschroth färbt. Durch Wasserzusatz wird aus der salzsauren Lösung ein violettrothes Gerinnsel ausgeschieden. Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen das typische Verhalten der Säuren gegen die Körperchen; bei Schwefelsäure ist die Lösung braunroth, bei Salpetersäure citronen- bis orangegelb gefärbt (Xanthoproteïnsäure-Reaction). Kalilauge und Ammoniak wirken gleichfalls lösend, wobei auch die Hüllen mit angegriffen werden. Die Glutinkörperchen sind, wie die entsprechenden Reactionen bewiesen, eiweifsartiger Natur. Jedoch läfst sich aus den Reactionen ein Schlufs auf die Art des Eiweifskörpers nicht ziehen. Trübungen im Bier werden zuweilen durch Glutinkörperchen verursacht. Beim Erwärmen des Bieres lösen diese sich zum Theil auf und werden durchsichtig; das Bier wird durchsichtiger, ohne jedoch ganz klar zu werden. Beim Abkühlen trübt es sich wieder und zwar durch Ausscheidung von stark lichtbrechenden, fast farblosen oder schwach gelblich gefärbten homogenen Körnern, welche sich den verschiedenen Reagentien gegenüber im Wesentlichen wie die primären Glutinkörperchen verhalten. *Kp.*

R. Wahl und E. Hantke. Ueber die Eiweifskörper in Bierwürze und Bier[1]). — Das fertige Bier enthält eine geringe Menge coagulirbarer und nicht coagulirbarer Eiweifskörper; die letzteren sind werthvoll, die ersteren können schädlich wirken. Einen grofsen Theil der nicht coagulirbaren Eiweifskörper vergährt die Hefe; Schnellgährung, besonders bei energischer Lüftung, bewirkt nur Vergährung der Amidkörper. Die Hefe scheidet keine Stickstoffverbindungen aus, sie verbraucht den vergohrenen Stickstoff zum Aufbau. *Ld.*

H. E. Horton. Gährung von Glycose-Syrupen[2]). — Horton theilt die Beobachtung mit, dafs Glycose-Syrup von 41° Bé. während der Sommermonate sich in lebhafter Gährung befand, während gewöhnlich angenommen wird, dafs Syrupe von dieser Concentration nicht gähren. *Ld.*

L. Grimbert. Anaërobe Gährung durch den Bacillus orthobutylicus[3]). — Der Bacillus orthobutylicus ist anaërob, er vergährt Glycerin, Mannit, Glycose, Invertzucker, Saccharose, Maltose, Galaktose, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin. Die Gährungsproducte sind: normaler Butylalkohol, normale Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasserstoff. Die sich bildende Säure mufs durch kohlensauren Kalk neutralisirt werden, denn sonst hört die Gährung auf. Das Verhältnifs der Gährungsproducte hängt ab von der Reaction und Beschaffenheit der vergährenden Flüssigkeit, von der Dauer der Gährung und von dem Alter der Bacillus-Cultur. *Ld.*

E. Kayser. Studien über die Milchsäuregährung[4]). — Zunächst bespricht Verfasser den Ursprung der Milchsäurefermente, ihre physiologischen Functionen, ihre charakteristischen Merkmale und Unterschiede in den verschiedenen Medien, sowie das Culturverfahren. Zur Untersuchung gelangten folgende 15 Milchsäureerreger: Ferment a) aus Rahm aus der *Normandie*, b) aus Rahm der *Vendée*, c) aus Rahm von *Larzac*, d) *Bac. Guillebeau*, e) *Bac. Bischleri*, f) *Bac. aerogenes*, g) *Bac. v. Freudenreich* α, h) Ferment aus Roggeninfus, l) aus Most, ebenso m), n) aus dem Saft von Sauerkraut, o) und p) aus belgischem Bier, r) aus Kopenhagener Rahm und s) Bac. der contagiösen Euterentzündungen der Kühe. — Während die Fermente a, b, c und r aus Rahm eine Temperatur von 60° selbst bei nur fünf Minuten langer Einwirkung

---

[1]) Amer. Brewers Review 7, 492; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 788. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 808—809. — [3]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 281—288. — [4]) Ann. Inst. Past. 8, 737—782; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 92—93.

nicht vertragen, sind g, s, n, m, o, p und besonders d, gerade diejenigen Mikroben, die ein Maximum von Acidität erzeugen, äufserst widerstandsfähig. Als Optimum der Gährung kann im Durchschnitt die Temperatur 30 bis 35° bezeichnet werden. Die ursprünglichen Eigenschaften der obigen Fermente werden weder durch Austrocknen, noch durch Einwirkung des Lichtes verändert. — Bei der Bestimmung der erzeugten Aciditätsmenge bezw. der Milchsäurequantität benutzte Verfasser als Nährmedien einmal eine 5proc. Lösung von Milchzucker mit 2 Proc. Pepton, ferner eine peptonisirte Milch und schliefslich eine 5,6proc. Maltoselösung mit 2 Proc. Pepton. Die Mengen der gebildeten Säuren, flüchtiger wie fixer, schwanken ganz bedeutend. Die nichtflüchtigen Säuren sind besonders vermehrt in der peptonisirten Milch, also in einer Flüssigkeit, in der die Fermente die stickstoffhaltigen Nährstoffe in einer leicht assimilirbaren Form vorfinden; in der Maltoselösung herrschen dagegen die flüchtigen Säuren vor. Die Milchsäurefermente sind also sehr empfindlich hinsichtlich der Natur des Nährmaterials und der Qualität der Nährstoffe; sie bevorzugen die natürlichen Stoffe, wie Auszüge von Knollengewächsen, von Kartoffeln bei Gegenwart von Mineralstoffen. Der Einflufs der Gährungsdauer sowie des Alters der Aussaat äufsert sich bei den verschiedenen Fermenten sehr verschieden bezüglich der Qualität der entstehenden Säuren. — Im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher zeigte es sich, dafs die Milchsäuregährung bezüglich der Säureerzeugung eine viel intensivere ist im luftleeren Raum als bei Zutritt der Luft. Besonders liefern die Fermente m und n viel flüchtige anaërobe Säuren. Deshalb verhalten sich Oberflächenculturen weniger stark säureerzeugend, als die am Boden der Flüssigkeit (untergährige Milchsäureproduction) gezüchteten Culturen. Die Oberflächenculturen erzeugen hauptsächlich flüchtige Säuren (Essigsäure), während bei Bodencultur die fixen Säuren 85 bis 95 Proc. des verzehrten Zuckers ausmachen können; doch zeigen die einzelnen Fermente hierbei natürlich sehr verschiedenes Verhalten. Die Milchsäureerreger ziehen das Pepton allen anderen stickstoffhaltigen Stoffen vor. Die Acidität durch fixe Säuren vermehrt sich bis zu einer gewissen Grenze proportional mit dem Gehalt der Nährlösung an Pepton, die Differenzen sind um so merklicher, je anspruchsvoller die Organismen sind; die flüchtige Säure hängt weniger von dem Reichthum der Lösung an stickstoffhaltigem Nährmaterial ab. Dieselbe Gewichtsmenge von Ferment verwandelt mehr Zucker in fixe Säure bei Züchtung in der Tiefe, als an der Oberfläche. —

Die Milchsäurefermente vermögen sich einen sehr hohen Gehalt im Stickstoff in Form albuminoider Substanzen anzueignen, ihr Reichthum an Stickstoff ist proportional demjenigen des stickstoffhaltigen Nährmediums. Die Culturen in der Tiefe sind unter sonst gleichen Nährbedingungen stickstoffärmer, als die an der Oberfläche. Die Vermehrung des Fermentes hört in einem bestimmten Augenblicke auf; sein Reichthum an Stickstoff vermehrt sich mit der Dauer der Gährung. In zuckerhaltigen Nährmedien verhält sich der Milchsäureerreger weniger activ, als bei Gegenwart von Pepton. Einzelne Milchsäuremikroben geben anscheinend bei ihrer Entwickelung einer ganz bestimmten Zuckerart den Vorzug und können aus derselben Zuckerart verschiedene Säuren erzeugen; es giebt aber auch wieder andere Fermente, die mit verschiedenen Zuckerarten dieselbe (links- bezw. rechtsdrehende) Milchsäure liefern. Das gleiche Ferment kann ferner aus verschiedenen Saccharosen verschiedene Milchsäuren je nach seiner Cultivirung produciren. Die Pentosen scheinen durch die kräftigen Milchsäureerreger angreifbar zu sein, ebenso wird das Kalksalz der inactiven Milchsäure von einigen Fermenten als Nährstoff benutzt. Ein milchsäurebildendes diastatisches Enzym existirt nicht. Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs die vielfachen Variationen unterworfene Milchsäuregährung durch eine sehr grofse Anzahl von Factoren beeinflufst wird. Die Zellen scheinen durch einen Höhepunkt ihrer Leistungsfähigkeit, der abhängig vom jeweiligen Erreger und den Ernährungsbedingungen ist, hindurchzugehen, und läfst sich darum eine genaue chemische Gleichung für den Gährungsvorgang nicht aufstellen. *Rh.*

B. Gosio. Ueber Linksmilchsäure bildende Vibrionen [1]. — Verfasser hat verschiedene Vibrionen, die thierpathogen sind, und andere, die nicht diese Eigenschaft besitzen bezw. die Cholerarothreaction geben, aufserdem noch echte Cholerabacillen auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Linksmilchsäure zu bilden. Als Nährflüssigkeit diente eine zuckerhaltige Peptonlösung von 30 g Pepton, 138 bis 150 g Traubenzucker, 1,6 g Natriumcarbonat und 75 g Calciumcarbonat in 3 Liter Wasser. Der Vibrio, der mehr Zucker zersetzte, bildete auch regelmäfsig mehr Milchsäure; die Menge der letzteren geht auch mit der Virulenz anscheinend Hand in Hand. Alle acht untersuchten Vibrioarten gaben Linksmilchsäure und Alkohol. Verfasser kommt zu dem Schlufs, dafs die untersuchten Vibrionen mit dem Koch'schen Vibrio der asiatischen

[1]) Arch. Hyg. 21, 114—122; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 701.

Cholera nahe verwandt oder identisch sind, wenn auch allerdings anderen unzweifelhaft von den letzteren verschiedenen Kommabacillen dieselbe Fähigkeit zukommt. *Rh.*

G. Bertrand und A. Mallèvre. Ueber die Pectase und die Pectingährung [1]). — Die Pectase, im Jahre 1840 von Fremy [2]) entdeckt, ist ein ungeformtes Ferment, welches die Coagulation pectinreicher Pflanzensäfte bewirkt. Nach den Beobachtungen der Verfasser kann indessen die Pectase allein das Pectin nicht coaguliren. Aufser Pectase mufs vielmehr noch eine kleine Menge eines löslichen Kalk-, Baryt- oder Strontiansalzes zugegen sein. Auch besteht die Fällung nicht, wie man bisher annahm, aus reiner Pectinsäure, sondern aus einem Pectat der Erdalkalimetalle. *O. H.*

G. Bertrand. Untersuchungen über den Milchsaft des Lackbaumes von Tonkin [3]). — Der *Milchsaft des Lackbaumes (Rhus succedanea)* ist fast weifs, von der Consistenz des Rahms, riecht schwach nach Buttersäure und reagirt sauer. Bei Luftabschlufs hält er sich lange unverändert, bei Berührung mit der Luft bräunt er sich und überzieht sich mit einem schwarzen Häutchen, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Der Milchsaft enthält emulgirt eine dicke, ölige Flüssigkeit, das *Laccol*, und gelöst ein oxydirendes Ferment, die *Laccase.* Das Laccol ist leicht oxydirbar, die Laccase wirkt energisch oxydirend und so kommt bei Berührung des Milchsaftes mit Luft die Verharzung des Laccols zu Stande, auf der die Verwendung beruht. Das Laccol wirkt heftig auf die Haut, erzeugt Röthung derselben und Jucken. Die Laccase gehört einer neuen Classe von Fermenten an, nämlich den oxydirenden Fermenten. *Ld.*

G. Tolomei. Beitrag zum Studium des Nitrificationsfermentes [4]). — Die Untersuchungen führen zu folgenden Schlüssen: Die Nitrification in den Mauern und im Gestein wird durch denselben Mikroorganismus bewirkt, wie im Boden. Feuchtigkeit ist für die Nitrification unentbehrlich. Schwach alkalische Reaction begünstigt die Entwickelung des Fermentes. Um die an Mauern von der Nitrification herrührenden Flecken wegzuschaffen, mufs man den Stein oder Ziegel, welcher mit organischer Substanz verunreinigt ist, blofslegen und abwechselnd tünchen und abkratzen, um die organische Substanz vollständig zu entfernen. Das Licht wirkt nicht günstig auf die Entwickelung des Nitrificationsfermentes,

[1]) Compt. rend. **119**, 1012—1014. — [2]) J. Pharm. **26**, 392; Encyclopédie chimique; Chimie des végétaux, S. 34. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 717—721; Compt. rend. **118**, 1215—1218. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. **26**, 246—263.

ebenso die chemischen Strahlen allein. Unter sonst gleichen Bedingungen sind poröse Substanzen der Nitratbildung günstiger, als dichte. Kleine Ozonmengen begünstigen die Nitrification. Temperaturschwankungen behindern die Entwickelung des Nitrificationsfermentes. *Ld.*

G. Leichmann. Ueber eine schleimige Gährung der Milch [1]). — Aus Milch, deren Molke durch einen Gährungsprocefs schleimig, fadenziehend geworden war, ist es gelungen, durch Reincultur einen Bacillus zu isoliren, welcher die Ursache dieser schleimigen Gährung der Milch ist. Das Optimum seines Wachsthums und der Gährfähigkeit liegt zwischen 45 und 50°, bei zweistündigem Erwärmen auf 70° tritt Abtödtung ein. Die durch diesen Bacillus bewirkte Gährung, welche mit keiner der bekannten schleimigen Gährungen identificirt werden kann, ist im Wesentlichen eine relativ einfache Spaltung des Zuckermoleküls in einen vermuthlich den Gummiarten nahestehenden Schleim und in Milchsäure unter Bildung geringer Mengen von Nebenproducten, wie Aethylalkohol. Die Wirkung des Bacillus wird durch den Ausschlufs der Luft nicht beeinträchtigt. *Ld.*

F. Obermayer und R. Kerry. Studien zur Kenntnifs der Eiweifsfäulnifs [2]). — Hefe wurde mit Wasser verrieben und einerseits mit faulendem Blut, andererseits mit Fäces geimpft. Aus dem Filtrate der 14 Tage bei Bruttemperatur gehaltenen Masse wurden abgeschieden: *Cadaverin*, *Putrescin*, eine stickstoffhaltige Substanz, deren Benzoat nach der Formel $C_{28}H_{29}N_3O_5$ zusammengesetzt ist, Fettsäuren und eine zweite stickstoffhaltige Substanz von der Zusammensetzung $C_{27}H_{30}N_4O_6$. Von dem Stickstoff des in der Hefe enthaltenen Mykoproteïns wird ungefähr ein Sechstel zur Bildung der Diamine verwendet. Die Fäulnifs von Hühnereiweifs, Pepton und Leim lieferte dieselben Substanzen, wie die Hefe, nur in geringerer Ausbeute. Beim Kochen mit Säuren und beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Hefe keine Diamine. Die Verbindungen $C_{28}H_{29}N_3O_5$ und $C_{27}H_{30}N_4O_6$ enthalten je drei Benzoylgruppen und lassen sich auf Heptylsäure, beziehungsweise auf Capronsäure zurückführen. *Ld.*

N. Bochicchio. Beitrag zum Studium der Käsegährung [3]). — In einer Käseprobe wurde ein neuer Mikroorganismus aufgefunden, derselbe wird beschrieben und *Lactomyces inflans casei-grana* benannt. *Ld.*

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. **43**, 375—398. — [2]) Centralbl. f. Physiol. **7**, 806—810. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. **26**, 339—356.

J. T. Wood. Gährung in der Leder-Industrie [1]). — Der Aufsatz enthält eine Zusammenstellung der durch Enzyme und niedere Organismen bewirkten Processe, welche beim Gerben eine Rolle spielen. *Ld.*

J. Effront. Gewöhnung der Fermente an Antiseptica und der Einflufs dieser Gewöhnung an ihre chemische Arbeit [2]). — Gleich der Bierhefe können auch das *Milchsäureferment* und das *Buttersäureferment* an gröfsere Dosen von Flufssäure durch allmähliche Züchtung gewöhnt werden; die so gewöhnten Fermente vermehren sich zwar weniger, aber sie besitzen eine gröfsere Gährkraft, als die nicht an Flufssäure gewöhnten Fermente. Die durch diese Gewöhnung verursachte Aenderung der chemischen Arbeit läfst sich am besten an *Mycoderma aceti* studiren, welches aus einer gegebenen Menge Alkohol um so weniger Essigsäure bildet, je gröfser die Menge Flufssäure war, an welche es durch Züchtung gewöhnt wurde, so dafs sich der Oxydationsvorgang schliefslich der Gleichung nähert: $C_2H_6O + 6O = 2CO_2 + 3H_2O$. *Ld.*

J. Effront. Einwirkung der Antiseptica auf die Fermente [3]). — *Wirkung der Mineralstoffe und der Diastasen auf die Zellen.* Die Antiseptica werden zweckmäfsig in zwei Classen eingetheilt, in solche, welche auf die Zellen wirken, indem sie mit deren Bestandtheilen unlösliche Verbindungen bilden oder das Protoplasma coaguliren und in solche, welche direct auf die Nährstoffe oder auf die von den Fermenten erzeugten Producte einwirken. Diese Eintheilung ist aber keine absolute. Die Mineralstoffe spielen in der Ernährung der Zelle eine wichtige Rolle; in gröfster Menge finden sich in der Asche der Organismen Phosphorsäure, Calcium, Kalium und Natrium, andere, obgleich unentbehrlich, wie das Eisen, finden sich nur in geringer Menge vor. Zum Theile haben die Mineralstoffe die Aufgabe, im Organismus die Säuren zu neutralisiren, welche sich fortwährend bilden, andererseits sollen sie, wie das Eisen, Kupfer, Zink als Antidote gegen schädliche Stoffe wirken. Ueberdies kommen ihnen noch verschiedene andere Functionen zu. Die Wirkung der Mineralstoffe bei der Ernährung der Zellen kann mit der Wirkung der Diastasen verglichen werden; in beiden Fällen werden bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur grofse Mengen von Substanzen weitgehend verändert. Die beiden Wirkungen ergänzen sich. Während die Mineralstoffe complexe Verbindungen erzeugen, spalten die Diastasen dieselben in

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 218—221. — [2]) Compt. rend. 119, 169—172. — [3]) Monit. scientif. 43, 561—571.

assimilirbare und diffusible Stoffe. — *Die chemische Arbeit der Fermente in Gegenwart der Antiseptica* [1]). Um die bactericide Wirkung einer Substanz zu ermitteln, hat man bisher festgestellt, welche Mengen derselben die Entwickelung abschwächen oder ganz einstellen. Effront hat einen neuen Weg eingeschlagen, er vergleicht das bei normalen Lebensbedingungen der Zelle gebildete Product mit dem bei Gegenwart von antiseptischen Substanzen entstehenden. Die meisten Versuche wurden mit einer zuckerhaltigen Nährflüssigkeit angestellt, als Antisepticum diente vor Allem Flufssäure oder ein lösliches Fluorid, ferner Salicylsäure, Phenol, Borsäure, Quecksilberchlorid; die verwendeten Fermente waren Bierhefe, Milchsäureferment, Buttersäureferment und Mycoderma aceti. Für die Wirkung des Antisepticums kommt in Betracht, wie viel freie Säure die Nährlösung enthält, ferner der Nährstoffgehalt, sowie die etwaige Anwesenheit eines zweiten Fermentes. Durch vorsichtige Züchtung kann ein Ferment an ein Antisepticum gewöhnt werden. Hefe, die durch eine solche Züchtung an grofse Dosen von Flufssäure gewöhnt ist, zeigt dann grofse Gährkraft, sie liefert bei der Vergährung des Zuckers mehr Alkohol, weniger Glycerin und Bernsteinsäure, als gewöhnliche Hefe, aber sie ist gegen die Einwirkung anderer Antiseptica, z. B. des Quecksilberchlorids, sehr empfindlich geworden. Die Gewöhnung der Fermente an die Antiseptica dürfte vielleicht eine Anwendung in der Medicin finden bei der Bekämpfung der pathogenen Fermente. *Ld.*

H. H. Mann. Ueber die Wirkung einiger Antiseptica auf Hefe [2]). — Untersuchungen über die Wirkung von Phenol, Kupfer-, Quecksilber-, Eisen- und Bleisalzen auf Hefe führten zu folgenden Resultaten: 1. Die Menge gewisser antiseptischer Metallsalze, welche nöthig ist, um die Hefezellen zu tödten, ändert sich mit der Menge der letzteren, und zwar derart, dafs sie gröfser wird, als die vermehrte Hefemenge. Beim Phenol wurde das nicht sicher constatirt. 2. Die antiseptische Wirkung der genannten Metallsalze beruht darauf, dafs die Metalle von der Hefe festgehalten werden, die Menge des festgehaltenen Metalls variirt nach dessen Natur, nach der Dauer der Einwirkung und der Verdünnung. 3. Dieses Festhalten beruht zum Theile auf der Bildung von Phosphaten dieser Metalle, gleichzeitig werden die Metalle von der Zellwand gebunden. *Ld.*

J. Effront. Der Einflufs der Fluorverbindungen auf die

---

[1]) Monit. scientif. 43, 743—752. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1160—1163.

Bierhefe [1]). — Die Angewöhnung der Bierhefe an Fluorverbindungen modificirt merklich die chemische Arbeit der Zellen; eine solche angewöhnte Hefe producirt aus dem Zucker mehr Alkohol und weniger Glycerin und Bernsteinsäure, als gewöhnliche Hefe. *Ld.*

E. Sorel. Ueber die Anpassung der Alkoholhefe in Flüssigkeiten, welche Flufssäure enthalten [2]). — Die Angaben von Effront [3]), dafs die Hefe durch Züchtung in Flufssäure enthaltenden Nährflüssigkeiten sich an die Flufssäure gewöhnt und dadurch gröfsere Gährkraft erlangt, werden bestätigt. *Ld.*

G. de Astis. Neue Experimente über die Wirkung des schwefligsauren Calciums auf die alkoholische Gährung [4]). — Die zur Aufklärung von widersprechenden Angaben unternommenen Versuche haben ergeben, dafs durch den Zusatz von schwefligsaurem Calcium die Gährungstemperatur nur unwesentlich beeinflufst, die Gährung aber wesentlich verlangsamt wird; der Alkohol nimmt etwas zu, die nicht flüchtigen Säuren und der trockene Extract (des Weines) nehmen ab, die Mineralstoffe und die Sulfate nehmen zu. *Ld.*

F. Ravizza. Ueber die Wirkung einiger Antiseptica auf die Fermente der Alkoholgährung und der Weinkrankheiten [5]). — Bei den Versuchen wurden dem Moste oder Weine für je 1 Liter zugesetzt: schwefligsaures Calcium 0,5 bis 2,5 g, Kaliumbisulfit 0,25 bis 1,5 g, Fluorammonium 0,05 bis 0,2 g; diese Mengen unterdrücken die Gährung nicht vollständig, aber sie verlangsamen dieselbe. Auf die Fermente kranker Weine wirken die Antiseptica viel energischer ein. *Ld.*

P. Cazeneuve. Ueber die mikrobicide Wirkung des Gallanilids oder Gallanols [6]). — Versuche über die Einwirkung des *Gallanilids* auf verschiedene Mikrobien haben ergeben, dafs dasselbe je nach der Concentration seiner Lösung die Mikrobien tödtet oder deren Vermehrung hindert, beziehungsweise deren pathogene Wirkung fast vollständig aufhebt. Da es nicht giftig ist, so eignet es sich als Conservirungsmittel. *Ld.*

P. Schilow. Einflufs des Wasserstoffsuperoxyds auf einige pathogene Mikroorganismen [7]). — Zu den Versuchen wurde eine reine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd hergestellt. Ein Gehalt von 1 Wasserstoffhyperoxyd in 200 Flüssigkeit tödtete Cholerabacillen in 3 Minuten, bei 1 : 10 000 wurde das Wachsthum ge-

[1]) Compt. rend. 118, 1420—1423; vgl. JB. f. 1893, S. 2004. — [2]) Compt. rend. 118, 253—255. — [3]) JB. f. 1893, S. 2004. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 232—245. — [5]) Daselbst, S. 357—386. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 11, 81—82. — [7]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 99.

hindert. Bac. typhi abdom. wurde bei 1:200 in 10 Minuten, bei 1:1000 in 3 Stunden getödtet, bei 1:15000 wurde das Wachsthum verhindert. Milzbrandsporen wurden von Wasserstoffsuperoxydlösungen getödtet bei 14 Proc. in 3 Minuten, bei 8 bis 3 Proc. in weniger als 30 Minuten, bei 1 Proc. in mehr als 1 Stunde, bei 0,5 bis 0,25 Proc. in weniger als 18 Stunden. Die Stoffwechselproducte von Staphylococc. pyog. aur. zersetzen Wasserstoffsuperoxyd, wodurch dessen bacterientödtende Kraft beeinträchtigt wird. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt als solches, nicht erst durch den abgespaltenen Sauerstoff, es nähert sich in seiner Wirkung dem Sublimat, übertrifft die Carbolsäure. *Ld.*

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Herstellung alkalischer, Eiweifs nicht coagulirender, antiseptischer Flüssigkeiten. D. R.-P. Nr. 74634 [1]). — Gewisse organische, weder ätzend noch giftig wirkende Basen (Aethylendiamin, Dimethyl-, Diäthyl-, Tetramethyl-, Tetraäthyläthylendiamin, Piperazin und die aus Mono-, Di-, Epichlorhydrin und Ammoniak entstehenden Verbindungen) sind im Stande, eine Anzahl der gebräuchlichsten Antiseptica (Phenol, Kresol, Silbersalze u. s. w.) zu lösen und in eine Form überzuführen, in der sie Eiweifs nicht mehr zu coaguliren vermögen. *Sd.*

A. Kossel in Berlin. Verfahren zur Herstellung immunisirender Stoffe. D. R.-P. Nr. 76791 [2]). — Die die wirksamen Stoffe enthaltenden immunisirenden Flüssigkeiten (z. B. aus Molke von einem diphtherieimmunen Thier) werden mit Nucleïnsäuren oder Paranucleïnsäuren gefällt und der Niederschlag in Sodalösung aufgelöst. Man erhält so die wirksamen Stoffe in concentrirter oder fester Form. *Sd.*

E. Klebs in Karlsruhe. Verfahren zur Abscheidung einer als „Antiphtisin" bezeichneten Substanz. D. R.-P. Nr. 73988 [3]). — Die Tuberkelculturflüssigkeit wird direct nach Zusatz von $^1/_2$ Proc. Kresol durch Filtriren von den Bacillen befreit, die Flüssigkeit dann mit überschüssigem Natriumwismuthjodid versetzt, aus dem Filtrat zunächst durch Zusatz von Natronlauge der Ueberschufs des Wismuths entfernt und aus der sich ergebenden Flüssigkeit das *Antiphtisin* durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. *Sd.*

De Rechter und Legros. Notiz über die Desinfection mit Schwefligsäureanhydrid und mit Pictet's Mischung [4]). — Die Pictet'sche Mischung, welche aus Schwefeldioxyd und Kohlen-

[1]) Patentbl. 15, 416. — [2]) Daselbst, S. 834. — [3]) Daselbst, S. 285. — [4]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 236—237.

dioxyd in bestimmtem Verhältnisse besteht und verflüssigt in Stahlcylindern aufbewahrt wird, eignet sich wegen der einfachen Behandlung und ausgezeichneten Wirkung vortrefflich für Desinfectionszwecke. *Ld.*

E. W. Kuhn. Ueber die rationelle Sterilisation flüssiger Nahrungsmittel [1]). — Kuhn hat einen Apparat construirt, welcher eine rationelle Sterilisation von Flüssigkeiten gestattet, ohne daſs dieselben unangenehme Veränderungen erleiden, die sich im Aussehen, im Geruch und Geschmack der sterilisirten Flüssigkeiten, wie Bier, Wein, Milch, zeigen. Der Apparat besteht aus einem innen silberplatirten Metallblechcylinder, welcher in oscillirende Bewegung versetzt werden und durch ein auſsen angebrachtes Röhrensystem rasch erhitzt und auch abgekühlt werden kann, je nachdem man heiſses oder kaltes Wasser durch das Röhrensystem leitet. Der Apparat wird mit der zu sterilisirenden Flüssigkeit gefüllt, so daſs 2 Proc. des Rauminhaltes leer bleiben; dann wird rasch unter andauernder Bewegung des Apparates auf die zur Sterilisation nöthige Temperatur erhitzt. Da der Apparat luftdicht schlieſst, kann von den in der Flüssigkeit enthaltenen Gasen nichts entweichen, sie werden beim Abkühlen wieder vollständig absorbirt. Nach 15 Minuten langem Erhitzen wird rasch abgekühlt. In anderthalb Stunden ist die ganze Operation beendet, so daſs sechs bis acht Operationen an einem Arbeitstage ausgeführt werden können. Die Resultate sind sehr günstig. *Ld.*

Pflanzenchemie.

W. Wiley. Verlust und Erhaltung der Nahrungsstoffe der Pflanzen [2]). — Dem Boden werden durch das Wasser theils mechanisch durch Wegschwemmen, theils durch Auflösen fortwährend Stoffe entzogen, die wenigstens zum Theil ins Meer wandern, wo sie anscheinend dauernd für die Ernährung der Pflanze des Festlandes verloren sind. Dies trifft indeſs doch nicht zu. Die Meerespflanzen und die Seethiere concentriren in ihren Leibern die wichtigsten Nährstoffe: Stickstoffsubstanzen, Phosphorsäure, Kalium; und wenn man reichlicher, als dies dermalen geschieht, Seepflanzen und Seethiere zur Düngung verwenden würde, so könnten groſse Mengen dieser Nährstoffe dem Boden zurückgegeben werden. Auch in den marinen Phosphat-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1133—1136. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 1—31.

ablagerungen, in den Natronsalpeter- und Guanolagern, sowie in den Kalisalzlagern giebt das Meer die ihm zugeführten Stoffe zurück. Wenn also auch da und dort durch Raubbau der Ackerboden erschöpft wird, so bleiben doch so viele Quellen der Pflanzennährstoffe zur Verfügung, dafs auch bei einer noch weiter steigenden Bevölkerungszahl der Boden die erforderliche Nahrung liefern wird. *Ld.*

E. O. von Lippmann. Geschichtliche Bemerkung zur Lehre von der Herkunft und Rolle der pflanzlichen Aschenbestandtheile [1]). — v. Lippmann macht darauf aufmerksam, dafs schon Berthollet in seinem Essai de statique chimique (1803) erklärt, dafs die Bitter-, Alaun- und Kieselerde keine Erzeugnisse einer pflanzlichen Lebenskraft seien, sondern dem Erdboden entstammen und aus diesem von den Gewächsen aufgenommen werden; dasselbe gelte für die Kalkerde, für das Eisen und Mangan. Die Lebenskraft verwirft Berthollet für die Erklärung der Vorgänge im Pflanzen- und Thierorganismus. *Ld.*

Berthelot und G. André. Ueber die Existenz von Bestandtheilen der Pflanzen, welche sich unter Bildung von Kohlensäure zersetzen [2]). — Frühere Untersuchungen [3]) hatten ergeben, dafs die Blätter der Pflanzen Stoffe enthalten, welche beim Erwärmen auf 110° Kohlensäure entwickeln auch bei Abwesenheit von Sauerstoff. Es wurden nun Epheublätter bei 110° getrocknet, fein gepulvert, und dieses Pulver wurde mit 12 proc. Salzsäure im Wasserstoffstrome gekocht; dabei trat Kohlensäureentwickelung auf, die lange andauerte und ungefähr 3 Proc. Kohlensäure vom Gewichte der trockenen Blätter lieferte; gleichzeitig entstehen Huminsäuren. Rohrzucker liefert bei gleicher Behandlung auch Kohlensäure neben Furfurol und Huminsäuren. *Ld.*

A. von Podewils. Der Gehalt der Fäcalien an Pflanzennährstoffen [4]). — Die bisher als richtig geltende Annahme bezeichnet folgende Mengen von Bestandtheilen in den pro Kopf und Jahr producirten Fäcalien: 5 kg Stickstoff, 1,3 kg Phosphorsäure, 1 kg Kali. Nun hat sich herausgestellt, dafs bei guter Organisation 80 Proc. der Fäcalien zur Abfuhr kommen, dafs die abgefahrenen Stoffe einen bedeutenden Ausfall an Stickstoff gegenüber der bisherigen Annahme ergeben, und dafs dieser Ausfall nur zum kleinsten Theile der Verflüchtigung des Ammoniaks

[1]) Chemikerzeit. 18, 444—445. — [2]) Compt. rend. 119, 711—714. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 2, 293; siehe diesen JB., S. 493 ff. — [4]) Chemikerzeit. 18, 312—313.

zuzuschreiben ist. Die höchsten Ziffern, die bei Abfuhr der Fäcalien erreicht werden, betragen pro Jahr und Kopf 2,12 kg Stickstoff, 0,92 kg Phosphorsäure und 0,84 kg Kali. Mit der irrigen Zahl von 5 kg Stickstoffproduction pro Jahr und Kopf fallen auch die weitgehenden Schlufsfolgerungen, welche die Vertreter der verschiedenen Systeme daran knüpfen. Es ist weder der viel höhere Werth frischer Fäcalien vorhanden, noch ist die Annahme richtig, dafs unter allen Umständen der gröfste Theil der Fäcalien in die Canäle geht. *Ld.*

E. Schulze. Ueber die Analyse der Pflanzensamen [1]. — Diese Analyse ist wichtig, weil die Samen hohen Nährwerth haben und zur Darstellung von Oel, Stärkemehl, Spiritus und anderen Produkten dienen. Ein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Samen würde man erhalten, wenn einerseits der Kern, andererseits die übrigen Theile getrennt analysirt würden; aber die Literatur enthält fast nur Analysen der unentschälten Samen. Es werden die zur Bestimmung der organischen Hauptbestandtheile verwendbaren Methoden besprochen. Die Bestimmung der stickstoffhaltigen Stoffe kann nach den Stutzer'schen Methoden geschehen, welche die Vertheilung des Gesammtstickstoffs auf Eiweifsstoffe, unverdauliche Stickstoffverbindungen (Nucleïne u. s. w.) und nicht eiweifsartige lösliche Substanzen gestatten. Der Nichtproteïnstickstoff wird auch Amidstickstoff genannt. Die nicht eiweifsartigen, löslichen Stickstoffverbindungen gehören verschiedenen Gruppen an. Es wurden nachgewiesen: Asparagin, Allantoin, Cholin, Betaïn, Amygdalin, Vicin, Pepton; die Bezeichnung Amidstickstoff ist daher nicht zutreffend. Die Bestimmung der Fettsubstanzen geschieht mit wasser- und alkoholfreiem Aether, der auch einen Theil des Lecithins aufnimmt, der Rest desselben mufs mit siedendem Alkohol extrahirt werden. Extraction und Trocknung des Fettes soll bei Luftausschlufs stattfinden. Der Lecithingehalt wird aus dem Phosphorgehalt des Aether- und Alkoholextractes berechnet. Zur Bestimmung der Cellulose können die bekannten Methoden von F. Schulze, oder W. Hoffmeister oder G. Lange benutzt werden, gewöhnlich wird die Rohfaser bestimmt. Unter den stickstofffreien Extractstoffen prävalirt oft das Stärkemehl, welches in Glycose übergeführt und als solche bestimmt wird. Auch wasserlösliche Kohlehydrate, wie Rohrzucker, Raffinose, Lupeose sind in Samen gefunden worden; ihre Bestimmung ist sehr schwierig. Ferner kommen vor Hemicellu-

[1]) Chemikerzeit. 18, 799—802.

losen, die durch heiſse verdünnte Säuren, sowie durch alkalische Laugen in Lösung gehen; sie sind die Ursache, daſs die Bestimmung des Stärkemehls, sowie der Cellulose fehlerhaft ausfallen. Von organischen Säuren hat man Oxalsäure und Citronensäure in den Samen gefunden, sie lassen sich durch Bleiacetat aus dem wässerigen Auszuge abscheiden. Eine von A. v. Asbóth[1]) zur Analyse der Samen angewandte Methode hat Resultate ergeben, welche von denen, die E. Schulze erhielt, wesentlich abweichen. *Ld.*

Th. B. Osborne und C. L. Voorhees. Die Eiweiſsstoffe des Weizenkorns[2]). — Die Ergebnisse der Untersuchung sind bereits im JB. f. 1893[3]) mitgetheilt. *Ld.*

Th. Janitzki. Materialien zur Untersuchung der Güte des Roggenmehles durch Bestimmung der enthaltenen löslichen Stickstoffsubstanzen[4]). — In den hauptsächlich Ackerbau treibenden Gouvernements Ruſslands werden 37 Proc. des gesammten Areals mit Roggen bebaut, für Ruſsland spielt daher die Beurtheilung der Qualität des Roggens eine wichtige Rolle. Es wurde versucht, ob die Menge der löslichen Stickstoffsubstanzen zur Beurtheilung des Mehles dienen können; das Resultat vergleichender Bestimmungen geht dahin, daſs die Menge der löslichen Stickstoffsubstanzen beim Faulen des Mehles nicht zunimmt und die Menge des Gesammtstickstoffs nicht geringer wird. *Ld.*

O. Bach. Ueber Volumen und Gewicht der Mehle[5]). — Im Anschlusse an die Bemerkungen von Hanausek theilt Bach mit, daſs nach seinen Untersuchungen 1 Centner Roggenmehl 80,75 bis 81,25 Liter, 1 Centner Weizenmehl 71,5 bis 73,5 Liter einnimmt. Zur Beurtheilung einer Verfälschung von Roggenkleie und Gerstenschrot wurden folgende Zahlen ermittelt: Es nehmen ein je 1 Centner: Roggenkleie 119 Liter, Gerstenschrot 102 Liter, Haferspelzen 114 Liter, Schlemmkreide 55,5 Liter. Die untersuchten, verfälschten Proben nahmen pro Centner 93 bis 114 Liter ein. Als bestes Unterscheidungsmerkmal bei Mehlmischungen dienen die in jedem Mehl vorhandenen Kleienreste. Um dieselben möglichst günstig der mikroskopischen Untersuchung zuführen zu können, wird das zu prüfende Mehl durch Kochen mit Wasser verkleistert, die Stärke durch weiteres Kochen mit Salzsäure verzuckert, der durch Absetzen erhaltene Bodensatz nach dem Auswaschen drei bis vier Stunden mit Pankreatinlösung behandelt

[1]) Chemikerzeit. 18, 32; vgl. diesen JB. unter Analyse organ. Stoffe. — [2]) The Connecticut Agric. Exper. Stat. 1893, S. 175—185; Amer. Chem. Soc. J. 16, 524—535. — [3]) JB. f. 1893, S. 2024. — [4]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 741—742. — [5]) Chemikerzeit. 18, 484.

und dann das Ganze centrifugirt. Der gut abgeschiedene Bodensatz ist nach dem Auswaschen mit Wasser zur Untersuchung fertig. *Ld.*

Thal. Vergleichende chemische Untersuchung des beim Aufbewahren in Elevatoren verdorbenen Roggens und des aus demselben gebackenen Brotes[1]. — Resultate: 1. Das schnelle Verderben des sehr feuchten oder durchnäfsten Roggens bedingt, in Folge ungenügender Ventilation beim Aufbewahren im Elevator, folgende Veränderungen: a) unbedeutende Abnahme der Stickstoffsubstanzen unter Bildung flüchtiger Ammoniakverbindungen, mit fortschreitendem Zersetzungsprocesse nehmen die Eiweifskörper merkbar ab; b) allmähliche Zunahme der Acidität bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung; c) Umwandlung des im Wasser löslichen Eiweifses in eine unlösliche Form; d) allmähliche Oxydation des Fettes; e) allmähliche Zunahme des aus Dextrin gebildeten Zuckers; f) in höheren Zersetzungsstadien geht ein Theil der Stärke in Dextrin und fast der ganze Zucker in Caramelin und verschiedene Modificationen desselben über. Im letzteren Falle verliert die Stärke die Fähigkeit der Kleisterbildung. 2. Bei Beurtheilung der Güte des Roggenmehles hat die Bestimmung der wasserlöslichen Substanzen keinen besondern Werth. Die Angaben, dafs Roggen oder Mehl mit 5 Proc. dieser Substanzen als verdorben zu bezeichnen sind, müssen abgeändert werden, eher wären 13 Proc. als Grenzwerth anzunehmen. 3. Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate im verdorbenen Korn ist nur dann von Bedeutung, wenn eine Parallelbestimmung desselben Korns vor dem Verderben gemacht wurde. 4. Die qualitative Prüfung der wässerigen Roggen- oder Mehlauszüge auf Ammoniakverbindungen hat keine Bedeutung, eher kann die quantitative Ammoniakbestimmung einigen Anhalt bei der Beurtheilung der Güte des Kornes oder Mehles geben. 5. Die quantitative Bestimmung der wasserlöslichen Stickstoffsubstanzen des verdorbenen Kornes ist für die Beurtheilung nur dann von Werth, wenn diese Bestimmung auch vor dem Verderben ausgeführt wurde. 6. Die Bestimmung der Acidität ist für die Beurtheilung des Kornes und Mehles von grofsem Werthe, in der Literatur sind nur wenig zum Vergleiche brauchbare Zahlen zu finden. 7. Nach den — zwar nur wenig zahlreichen — Versuchen von Thal kann die Bestimmung des Wasserbindungsvermögens, des Grades der Klebrigkeit und Zähig-

[1] Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 641—646, 657—663, 673—676, 689—693, 705—708, 722—725, 737—740, 753—757.

keit des Teiges zur raschen Beurtheilung der Güte des Roggenmehles dienen. Die Ausführung zahlreicher Analysen behufs Feststellung von Grenzzahlen wäre sehr nützlich. Der Grad der Umwandlung der in Wasser löslichen Eiweifssubstanzen des Kornes und sein Säuregehalt, durch den beim Backen eine Umwandlung von Stärke in Dextrin bedingt wird, sind die Hauptfactoren, von denen die Qualität des Brotes abhängt, wenn es aus dem unter den genannten Umständen verdorbenen Korn gebacken wird. *Ld.*

W. D. Bigelow und C. C. Hamilton. Der Einflufs des Alauns, des Aluminiumhydroxydes und des Aluminiumphosphates auf die Verdaulichkeit des Brotes [1]. — Die angestellten Versuche ergaben, dafs der Zusatz von Alaun zum Brot dessen Verdaulichkeit durch Pepsin etwas herabsetzt, doch wird von dem unverdauten Reste ein grofser Theil noch durch das Pankreasferment verdaut. Es ist also der Einflufs des Alauns auf die Verdaulichkeit des Brotes vielfach überschätzt worden. Aehnlich dem Alaun verhält sich Aluminiumhydroxyd. Aluminiumphosphat übt einen stärkeren Einflufs aus, es bleibt eine gröfsere Eiweifsmenge unverdaut, als beim Zusatz von Alaun oder Aluminiumhydroxyd. *Ld.*

T. F. Hanausek. Kleine Mittheilungen [2]. — I. *Verfälschte Kleie.* Die als Futter werthvolle Weizen- und Roggenkleie wird seit mehreren Jahren mit Hirsekleie verfälscht. Diese letztere kann erkannt werden, wenn sich die Kleie auch noch im geschlossenen Sacke befindet; der Sack braucht nur von directem Sonnenlichte getroffen zu werden, die Hirsespelzen erscheinen dann als hellglänzende Flitterchen an der Aufsenseite des Sackes. — II. *Volumen und Gewicht der Mehle.* 1 Gewthl. Weizenmehl nimmt einen kleineren Raum ein, als 1 Gewthl. Roggenmehl; über die Gröfse der Differenz kann Hanausek nichts mittheilen; die Ursache dieser Differenz sucht er in der Verschiedenheit der Gröfse der beiden Arten von Stärkekörnern. *Ld.*

Th. B. Osborne. Die Eiweifskörper der Schminkbohne [3]. — Die Schminkbohne (Phaseolus vulgaris) enthält zwei Globuline und eine Proteose; von der letzteren nur sehr wenig. Von dem einen Globulin, welches *Phaseolin* genannt wird, enthalten die Bohnen ungefähr 20 Proc. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in 1 proc. Kochsalzlösung, aus der es Salzsäure fällt; aus der Lösung in 10 proc. Kochsalzlösung wird es durch Salzsäure nicht, durch

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 587—597. — [2]) Chemikerzeit. 18, 287—288. — [3]) Chem. News 70, 272; Amer. Chem. Soc. J. 16, 633—643; 657—664. The Connecticut Agric. Exper. Stat. 1893, S. 186—210.

Verdünnen mit Wasser zum Theil gefällt, ebenso wird es aus dieser Lösung gefällt durch Sättigen mit Kochsalz, Magnesiumsulfat, vollständig durch Ammoniumsulfat. Die Lösung in 10 proc. Kochsalzlösung trübt sich bei 95° und scheidet nach längerem Erhitzen auf 100° Flocken aus. Aus der heifsen concentrirten Lösung scheiden sich beim Abkühlen Sphäroide aus, bei der Dialyse gegen Alkohol wurden Tetraëder erhalten. Die Zusammensetzung ist der des Hafermyosins ähnlich. Phaseolin enthält 52,58 Proc. Kohlenstoff, 6,84 Proc. Wasserstoff, 0,56 Proc. Schwefel, 23,55 Proc. Sauerstoff. Das andere Globulin der Schminkbohne, *Phaselin* genannt, ist nur in geringer Menge in der Bohne enthalten; es ist leicht löslich in verdünnter Salzlösung, die Lösungen coaguliren beim Erhitzen, die Coagulationstemperatur variirt mit der Concentration der Salzlösung. Die Elementaranalyse ergab: 51,6 Proc. Kohlenstoff, 7,02 Proc. Wasserstoff, 14,65 Proc. Stickstoff, 0,49 Proc. Schwefel und 26,24 Proc. Sauerstoff. *Ld.*

Th. B. Osborne. Die Proteïde der Bohne [1]). — Das *Phaseolin* wird durch Dialyse eines mit 1 proc. Kochsalzlösung bereiteten Extractes in Alkohol in grofsen Krystallen erhalten; aus solchem Extract fällt stark verdünnte Salzsäure das Globulin. Reines Phaseolin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien, Kochsalzlösung. In 10 proc. Kochsalzlösung wird es durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure nicht gefällt. Concentrirte Lösungen in 10 proc. Kochsalzlösung werden durch Wasser gefällt; schwefelsaures Ammonium in solche Lösungen bis zur Sättigung eingetragen, fällt vollständig, Magnesiumsulfat und Kochsalz fällen nur in geringem Mafse; Ferrocyankalium und Essigsäure erzeugt Fällung, alkalische Kupfersulfatlösung färbt violett, Salpetersäure bringt die Xanthoproteïnreaction hervor. Die Lösung des Phaseolins in 10 proc. Kochsalzlösung trübt sich beim Erwärmen auf 95°, bei gesteigerter Temperatur scheiden sich Flocken aus. Aus warmen concentrirten Lösungen scheidet sich das Phaseolin beim Abkühlen in Sphäroiden aus, ebenso bei der Dialyse von Salzwasserlösung. Das Phaseolin gleicht am meisten dem Myosin. Nach Abscheidung des Phaseolins wurde durch langsames Erhitzen, durch Säuren und Dialyse das *Phaselin* von constanter Zusammensetzung erhalten. *Ld.*

T. F. Hanausek. Zur Charakteristik der Japanknollen [2]). — Die als Gemüse verwendeten *Japanknollen* stammen von *Stachys*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 703—712. — [2]) Forschungsber. über Lebensmittel **1**, 72—78.

Sieboldi Miquel her, sie sind wiederholt chemisch untersucht worden [1]). Hanausek hat eine eingehende mikroskopische Untersuchung vorgenommen, deren Ergebnisse er mittheilt. *Ld.*

Th. B. Osborne und C. G. Voorhees. Die Eiweifskörper des Baumwollsamens [2]). — Die von Fett befreiten Samen ergaben im lufttrockenen Zustande 1. 0,75 Proc. in Wasser löslicher Proteosen, 2. 15,83 Proc. Edestin, ferner 3. einen in verdünnter Lauge löslichen, in Salzlösung unlöslichen und 4. einen in diesen beiden Lösungsmitteln unlöslichen Eiweifskörper. Der Stickstoffgehalt dieser vier Präparate beträgt in Procenten des Gesammtstickstoffs: 1. 2,0, 2. 42,3, 3. 44,3, 4. 11,4 Proc. *Ld.*

Walter Busse. Pfeffer [3]). — Im ersten Abschnitt beschreibt Verfasser den anatomischen Bau der Pfefferfrucht, im zweiten die Beschaffenheit des Pfefferpulvers, wie sie durch die botanisch-mikroskopische Prüfung erkannt wird. Das dritte Kapitel behandelt den Nachweis der Pfefferschalen im Pfefferpulver. Hierfür ist weder die Bestimmung des Trockenverlustes, noch diejenige der Gesammtasche oder des in Salzsäure unlöslichen Theiles derselben als entscheidend anzusehen. In der Asche wurden Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Spuren von Mangan und Eisen, sowie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor gefunden. Der Schwarzpfeffer ist besonders reich an Kalium; die Weifspfefferasche enthält viel Calcium, weil der Weifspfeffer des besseren Aussehens wegen „gekalkt“ wird. Man kann sich von dem den Weifspfefferkörnern äufserlich anhaftenden Calciumcarbonat überzeugen, wenn man diese mit Salzsäure übergiefst. Auch die Bestimmung des Extractes ist für den Nachweis der Pfefferschalen nicht geeignet. Dagegen gelingt es, durch die indirecte Bestimmung der in der Fruchtschale des Pfeffers enthaltenen bleibindenden Körper Beimischungen von Schalen und schalenhaltigen Abfällen im Pfefferpulver — wenigstens dann, wenn solche in praktisch erheblicher Menge vorhanden sind — nachzuweisen. Diese Substanzen finden sich ausschliefslich in den Schalen und fehlen dem Fruchtinnern, und zwar sind es die färbenden Körper der Epidermis und der hypodermalen Parenchymschichten, welche, wahrscheinlich Abkömmlinge des Pyrogallols, sich in absolutem Alkohol nicht lösen, dagegen durch wässerige Alkalilösungen dem Pfefferpulver vollständig entzogen werden

---

[1]) Vgl. JB. f. 1890, S. 2147. — [2]) The Connecticut Agric. Exper. Stat. 1893, S. 211—217; Amer. Chem. Soc. J. 16, 778—785. — [3]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 9, 509—536.

können. Wird die erhaltene, dunkelbraune, alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat im Ueberschufs versetzt, so scheidet sich ein voluminöser brauner Niederschlag aus. Wird eine Bleiacetatlösung von bekanntem Gehalt angewendet, so kann man durch Bestimmung des Bleies im Niederschlag feststellen, wieviel des Metalls durch die in einer bestimmten Menge des alkalischen Pfefferauszuges enthaltenen Pigmentkörper verbraucht wurde. Hierauf gründet Verfasser sein Verfahren zur Bestimmung der *Bleizahl*. Die *Bleizahl* giebt diejenige Menge metallisches Blei in Grammen an, welche durch die im Auszuge von 1 g Pfefferpulver (wasserfreie Trockensubstanz) enthaltenen bleifällenden Körper gebunden wird. Verfasser hat für eine Anzahl von Pfeffersorten des Handels, für Pfefferstaub und Abfälle sowie für die Schalen die *Bleizahlen* bestimmt. Dieselben sind für die Schalen allein bedeutend höher, als für die einzelnen Pfefferarten, so dafs die Methode der Bestimmung der Bleizahl geeignet erscheint, den Nachweis der Anwesenheit von Pfefferschalen in Pfeffer zu erbringen. Die einschlägige Literatur ist sorgfältig zusammengestellt worden. *Kp.*

E. W. Hilgard. Die chemische und physikalische Untersuchung des Bodens[1]). — Hilgard hält die chemische und physikalische Untersuchung des Bodens für sehr wichtig zu dessen Beurtheilung, namentlich wenn es sich um jungfräuliche Böden handelt. Er beschreibt das Verfahren, das er bei zahlreichen Bodenuntersuchungen angewendet hat. *Ld.*

E. W. Hilgard. Ueber den Einflufs des Klimas auf die Bildung und Zusammensetzung des Bodens[2]). — Die Bodenarten werden classificirt in 1. sedentäre (sässige) oder rückständige Böden (Verwitterungsböden); 2. durch Wasserbewegung, blofse Schwerkraft oder durch Wind transportirte Böden (Alluvialböden, Colluvialböden, äolische Böden). Höhere Temperatur begünstigt die Bodenbildungsprocesse. Der Pflanzenwuchs der Tropen läfst auf gröfsere Nährstoffmengen schliefsen. Liefern aber Gesteine, welche die wichtigsten Pflanzennährstoffe nicht enthalten, den Boden, so entsteht auch in den Tropen unfruchtbares Land. Grofser Regenfall und hohe Temperatur bewirken starke Auslaugung eines durchlässigen Bodens, dadurch erklären sich die tropischen, wenig fruchtbaren Lateritböden. Bei spärlichem Regen häufen sich die Verwitterungsproducte im Boden an. Trockene

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 34—47. — [2]) Biederm. Centr. 23, 230—239.

Klimate verzögern die Thonbildung aus Feldspathgesteinen. In Nordamerika sind die Böden der atlantischen humiden Region vorwiegend Lehm- oder Thonböden, während sie in der ariden Region westlich vom 100. Längengrade fast durchwegs sandig oder feinpulverig sind und nur dann viel Thon enthalten, wenn sie aus einer Thonformation hervorgegangen sind. In der humiden Region ist der Unterschied zwischen der humosen, eigentlichen Ackerbodenschichte und den übrigen Schichten von der höchsten praktischen Bedeutung, in der ariden Region ist dieser Unterschied sehr undeutlich oder besteht gar nicht. In der humiden Region enthält der Untergrund fast ausnahmslos mehr Thon, als die Krume und ist daher weniger durchlässig. Der Untergrund wird durch kohlensauren Kalk verdichtet, den das Sickerwasser herführt. In der ariden Region enthält der Boden weniger Thon, und es fehlt an Regengüssen. In den ariden Klimaten wird die Humusbildung durch die langsame Oxydation in sandigen und feinpulverigen Böden gehemmt; die Thonböden der humiden Region sind der Humusbildung viel günstiger. Im ariden Klima reicht der Regenfall nicht zur Auslaugung der Alkalisalze hin, Calciumcarbonat häuft sich bedeutend an; in dieser Region besteht der Unterschied zwischen kalkarmen und kalkreichen Böden nicht. Die Böden der ariden Region sind weit reicher an Kalk als die der humiden. Es werden nun die Ergebnisse vieler Bodenanalysen mitgetheilt. In der ariden Region dringt Regenwasser selten tiefer als 1 bis 1,5 m; es steigt capillar wieder zur Oberfläche, wo es verdunstet; das gelöste Calciumcarbonat häuft sich nach und nach in einer begrenzten Bodenzone an und bildet, wenn auch Thon hinzukommt, eine Tuffmasse, die den Durchgang von Wasser und Pflanzenwurzeln hindert. Der Magnesiagehalt des Bodens zeigt in der ariden und humiden Region beständig Abweichungen in derselben Richtung. Die klimatischen Einflüsse auf Magnesia sind denen auf Kalk analog. Durch Bestimmung der löslichen Kieselsäure kommt man zu einer Schätzung der zeolithischen Bestandtheile des Bodens. Die Böden der ariden Region enthalten mehr lösliche Kieselsäure, als die der humiden. Bezüglich des Eisengehaltes lassen die Untersuchungen bestimmte Schlüsse nicht zu. Der Mangangehalt ist in der humiden Region höher, als in der ariden. Bezüglich der Phosphorsäure besteht kein charakteristischer Unterschied. Das Verhältniſs des Alkaligehaltes der humiden zu dem der ariden Region ist 1 : 3. Durch Verwitterung feldspathartiger Gesteine entstehen Alkalicarbonate, welche den Boden als terrestren Salzboden kennzeichnen. *Ld.*

E. Wollny. Die Permeabilität des Bodens für Luft[1]). — Die Permeabilität des Bodens nimmt mit steigender Temperatur ab, der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist ohne Einfluſs. Die Permeabilität wird von der Korngröſse in der Weise beherrscht, daſs sie mit der Gröſse der Bodenelemente zu- und abnimmt, sie ist bei Bodenarten mit verschiedener Korngröſse hauptsächlich vom feinkörnigen Material abhängig. Für die Permeabilität eines Bodens ist fast ausschlieſslich die Schichte mit den feinsten Bodenelementen maſsgebend, auch wenn sie nur eine geringe Höhe hat. Die Permeabilität eines für Luft schwer zugänglichen Bodens wird durch Lockerung oder Anwendung gewisser Düngmittel sehr erhöht; dagegen kann dieselbe durch Pressen von oben (Walzen), sowie durch Eindringen von Wasser erniedrigt werden. *Ld.*

Berthelot und G. André. Ueber die organischen Substanzen der Ackererde[2]). — Die Bildung der sogenannten Humussubstanzen in der Ackererde aus den Pflanzenresten und ihre Bedeutung für die Ernährung der Pflanzen wird zuerst besprochen, sodann die Zusammensetzung, welche für eine analysirte Probe durch die Formel $C_{18,3}H_{12,7}NO_{6,2}$ ausgedrückt wird. Im Allgemeinen verhalten sich die organischen Substanzen gegen Lösungsmittel und in Bezug auf die Bildung unlöslicher Verbindungen, z. B. mit dem Kali, worauf die absorbirende Eigenschaft der Ackererde beruht, ähnlich der künstlichen Huminsäure. *Ld.*

H. Snyder. Notiz über die Grandeau-Methode zur Bestimmung des Humus im Boden[3]). — Es werden gegen die Grandeau-Methode einige Einwendungen erhoben, worauf Snyder eine Modification derselben vorschlägt; schlieſslich werden Analysen von mehreren Ackererden mitgetheilt, welche die Bestimmung der flüchtigen Substanzen, des Humus und des Gesammtstickstoffs umfassen. *Ld.*

Thierchemie.

F. Hofmeister. Ueber Methylirung im Thierkörper[4]). — Die Exhalation von Menschen und Thieren nach Telluraufnahme besitzt einen lauchartigen, widrigen Geruch; es wurde nachgewiesen, daſs dieser Geruch von *Tellurmethyl* herrührt. Aehnliche

[1]) Naturw. Wochenschr. 9, 110—111; Ref. Chem. Centr. 65, I, 693—694. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 1, 273—288; Bull. soc. chim. [3] 11, 771—781. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 210—213. — [4]) Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 33, 198—215; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 641—642.

Methylirungen sind bei der Darreichung von Pyridin oder selenigsaurem Natrium beobachtet worden. Es mufs also in dem Gewebe eine methylabspaltende Substanz vorhanden sein. Diese Substanz wird bei Erhöhung der Temperatur schon auf 50° für die Methylsynthese verdorben. *Sd.*

W. G. Ruppel. Zur Kenntnifs des Protagons [1]). — Aus Ochsenhirn wurde nach dem Verfahren von Gamgee und Blankenhorn [2]) Protagon dargestellt, gereinigt und der Elementaranalyse unterzogen. Das gereinigte Präparat zeigte die von Liebreich, sowie von Gamgee und Blankenhorn beschriebenen Eigenschaften, und bezüglich der Elementarzusammensetzung wurden für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff Zahlen gefunden, welche denen der genannten Autoren sehr nahe stehen; der Phosphorwerth nähert sich dem Mittelwerthe der Analysen Liebreich's. Es wurde auch ein sehr geringer Schwefelgehalt gefunden, derselbe dürfte einer Verunreinigung zuzuschreiben sein. Aus Menschengehirn wurde auch Protagon dargestellt, welches sich dem aus Ochsengehirn dargestellten gegenüber ganz gleich verhielt. *Ld.*

H. J. Hamburger. Die Bewegung und Oxydation von Zucker, Fett und Eiweifs unter dem Einflufs des respiratorischen Gaswechsels [3]). — Verfasser hat in Fortsetzung früherer Versuche prüfen wollen, ob und in welcher Richtung die im Blute vorhandenen Nährstoffe, im Besonderen Zucker, Fett und Eiweifs, sich im defibrinirten Blute unter dem Einflufs von Sauerstoff und Kohlensäure bewegen würden, und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt. Beim Durchleiten von Sauerstoff durch defibrinirtes Blut gehen Eiweifs, Zucker, Fett und Alkali aus dem Serum in die Blutkörperchen über; beim Durchleiten von Kohlensäure findet das Umgekehrte statt. Beide Processe sind umkehrbar. Auf absichtlich dem defibrinirten Blute zugesetzten Zucker wirken Sauerstoff und Kohlensäure genau in der gleichen Weise ein. Der Einflufs von Sauerstoff und Kohlensäure äufsert sich nicht nur beim künstlich arteriell und venös gemachten Blute, sondern auch beim natürlichen Carotis- und Jugularisblut, und zwar so, dafs das Jugularisplasma mehr Alkali, Eiweifs, Fett und Zucker enthält, als das Carotisplasma. Das letztere ist bemerkenswerth, insofern zu erwarten gewesen wäre, dafs, da das Jugularisblut weniger Zucker enthält, als das Carotisblut, auch das Jugularisplasma weniger Zucker enthalten müfste, als das Carotisplasma.

---

[1]) Zeitschr. Biol. 31, 86—100. — [2]) JB. f. 1880, S. 1107. — [3]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 419—440.

Dies ist aus dem Grunde nicht der Fall, weil die Kohlensäure in hohem Maſse das Vermögen besitzt, den Zucker aus den Blutkörperchen in das Plasma hinüber zu führen. Wie die Bewegung der genannten Nährstoffe sich unter dem Einfluſs von Sauerstoff und Kohlensäure im Organismus selbst vollzieht, darüber sei auf das Original verwiesen. *Kp.*

A. Loewy. Untersuchungen zur Alkalescenz des Blutes [1]). — Die ausführliche Arbeit bietet wesentlich vom physiologischen Standpunkte aus Interesse. Verfasser hat die Bedingungen genau untersucht, welche erfüllt werden müssen, um bei der Bestimmung der Alkalescenz des Blutes zu möglichst einwurfsfreien Ergebnissen zu gelangen. Aus den Resultaten des Verfassers ergiebt sich im Allgemeinen, daſs der Begriff der „Alkalescenz des Blutes" etwas Unbestimmtes enthält, insofern bei der Titration des Blutes mit $^1/_{25}$-Normalweinsäure nicht nur das anorganisch vorhandene, sondern auch organisch gebunden gewesenes Alkali bestimmt wird, dessen physiologische Function noch nicht vollkommen aufgeklärt ist. Wenn trotzdem die Titrationsmethode angewendet wird, so ist es nach den Erfahrungen des Verfassers nothwendig, zur Erlangung von constanten und eindeutigen Werthen lackfarbiges Blut zu titriren, d. i. solches Blut, welches mit Mitteln verdünnt ist, die, wie Glycerin oder eine Lösung von Ammoniumoxalat, die Blutkörperchen aufzulösen vermögen. *Kp.*

Carl Schultz-Schultzenstein. Vorläufige Mittheilung über eine neue klinische Methode zur Bestimmung der Alkalescenz des Blutes [2]). — Die Bestimmung sollte unbeschadet ihrer Genauigkeit mit dem Blutquantum ausgeführt werden können, welches durch einen Nadelstich erhalten wird. Als Indicator diente eine ätherische Erythrosinlösung, welche nach den Angaben von F. Mylius und F. Foerster [3]) bereitet wurde. Das zu den Versuchen verwendete destillirte Wasser muſs, da es, wie Mylius angiebt, stets alkalisch reagirt, vor dem Versuch genau neutralisirt werden. Zur Titration wurden $^1/_{600}$-Normallösungen benutzt und das erforderliche Blut in der üblichen Weise durch Einstich in die gereinigte Fingerkuppe gewonnen und in ein Capillarröhrchen aufgesaugt, welches 7,5 mg Blut faſste. Darauf wurde das Blut auf 12 ccm verdünnt, mit 1,5 ccm $^1/_{600}$-Normalschwefelsäure übersättigt, die Flüssigkeit gründlich gemischt, darauf mit dem Indicator versetzt und mit $^1/_{600}$-Normalkalilauge zurücktitrirt,

---

[1]) Pflüger's Arch. 58, 462—507. — [2]) Centralbl. f. med. Wiss. 32, 801—804. — [3]) JB. f. 1891, S. 2462.

wobei für genügende Mischung, jedoch ohne starkes Schütteln gesorgt wurde. Nach Beendigung der Titration tritt ein röthlich gefärbtes Flöckchen wahrscheinlich von durch Erythrosin gefärbtem Fibrin an der Grenzschicht auf. Es ist zweckmäfsig, so schnell zu titriren, dafs das Flöckchen nicht sichtbar wird, was ohne Schwierigkeit geschehen kann. *Kp.*

A. Kossel. Ueber die Lymphzellen [1]. — Die primären Zellstoffe trifft man in jeder entwickelungsfähigen Zelle, selbst in der jugendlichen Zelle an, hierher gehören: Eiweifskörper, Lecithin, Cholesterin, anorganische Stoffe, darunter saures Kaliumphosphat, ferner die Nucleïnstoffe. Die secundären Zellstoffe finden sich nicht in jeder entwickelungsfähigen Zelle, sondern nur in gewissen Zellen und in gewissen Entwickelungsstadien. Hierher gehören: Glycogen, Fette, Protagon, Inosit, Amidovaleriansäure. Unter den erstgenannten Substanzen nehmen die Nucleïnstoffe der Menge nach die erste Stelle ein; die darin enthaltenen Nucleïnsäuren enthalten stickstoffhaltige, cyklische Gruppen (Adenin, Guanin, Hypoxanthin, Xanthin) und sind der Harnsäure verwandt, die aus Bestandtheilen des Zellkernes hervorgeht. Das Eiweifs ist nicht allein der wichtigste Bestandtheil der lebenden Substanz, die Nucleïnsäure ist eben so wichtig. Das Nucleïn bildet sich aus dieser Säure und Eiweifs. In der Lymphzelle findet sich eine Verbindung von Nucleïn mit Histon, das Nucleohiston; das Histon wurde synthetisch aus Protamin und Eiweifs erhalten. Um die Vertheilung der Nucleïnverbindungen mikroskopisch zu verfolgen, wendet man Ehrlich's Mischung von Methylgrün und Säurefuchsin an. Die Eiweifskörper verbinden sich mit dem sauren Farbstoff und werden rein roth, die Nucleïnsäuren mit dem basischen Farbstoff und werden rein grün. Die aus Eiweifs und Nucleïnsäure bestehenden Verbindungen nehmen einen gemischten Farbenton an, Nucleohiston wird violett. Im ruhenden Kern der Lymphzellen herrscht der violette Ton vor, bei der Mitose und in anderen physiologischen Zuständen tritt Grünfärbung auf. Die leichte Vereinigung der Nucleïnsäure mit Eiweifs erklärt deren baktericide Eigenschaften. Wahrscheinlich ist die Nucleïnsäure einer der Abwehrstoffe, über welche der Organismus den pathogenen Bakterien gegenüber verfügt. *Ld.*

F. Gourlay. Die Proteïne der Schilddrüse und der Milz [2]. — Der einzige Eiweifskörper, der aus der Schilddrüse erhalten

---

[1] Deutsch. med. Wochenschr. 20, 146—148; Ref.: Chem. Centr. 65, I. 591—592. — [2] Centralbl. f. Physiol. 8, 611—612.

werden kann, ist ein Nucleoalbumin. Dasselbe ist reich an Phosphor, giebt bei Pepsinverdauung Nucleïn, ist in verdünntem Alkali löslich und wird im Gegensatz zur colloiden Substanz durch Essigsäure gefällt. Es stammt zum Theil aus den zelligen Bestandtheilen, zum Theil aus der colloiden Substanz des Organes. Von den Eiweifskörpern, die aus Schaf-, Katzen-, Kaninchen- und Schweinemilz gewonnen wurden, ist aufser einem bei 49 bis 50° coagulirenden, durch Magnesiumsulfat fällbaren Globulin ein bei 57 bis 60° coagulirendes Nucleoalbumin von Bedeutung, das in seinen Wirkungen, Darstellungsweisen und Eigenschaften dem aus anderen Organen gewonnenen gleicht. Frische Milz gesunder Thiere enthält nie Albumose oder Pepton. *Kp.*

A. Albu. Ueber die Darstellung von Toxinen aus dem Harn bei acuten Infectionskrankheiten [1]). — Harn von 29 Kranken (Masern, Scharlach, Diphtherie, Erisipelas, Typhus, puerperale Sepsis, Phtisis) wurde nach dem Verfahren von Stas-Otto auf Giftstoffe untersucht. Mit Ausnahme von puerperaler Sepsis, Typhus und normalem Harn war das Resultat immer positiv. Es ist noch nicht bewiesen, dafs diese Stoffe specifische Krankheitsproducte sind, ein Schlufs ist erst dann berechtigt, wenn es gelingt, mit diesen Stoffen bei Thieren die specifischen Krankheiten wieder zu erzeugen. Das einzige bei allen Versuchen erlangte Resultat ist, dafs häufig bei acuten Krankheiten im Harne basische Körper vorkommen, von denen aber nicht feststeht, ob sie mit den Pflanzenalkaloiden verwandt sind. Vielleicht sind die Harngifte nur Producte des im Fieber gesteigerten Stoffwechsels im Gesammtorganismus. Die Ausbeute an solchen giftigen Stoffen ist sehr gering. *Ld.*

C. A. Ewald und J. Jacobsohn. Ueber ptomaïnartige Körper im Harn bei chronischen Krankheitsprocessen [2]). — Es wird eine schwere Autointoxication beschrieben, welche durch in fauliger Zersetzung begriffene Massen im Magen und Darm verursacht war; sie äufserte sich in einer schweren Depression des gesammten Nervensystems. Ein anderer Fall verlief im Sinne gesteigerter Erregbarkeit. Manche schwere Organerkrankungen, wie Magenkrebs, Lebercirrhose, Nephritis, Morbus Addisonii, zeigen sub finem vitae das Bild einer chronischen Vergiftung. Urine von geeigneten Patienten wurden nach der Brieger'schen Methode auf Giftstoffe untersucht, bei Magencarcinom, Urämie und

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 31, 8—11; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 339—340. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 31, 25—29; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 339.

Morbus Addisionii war das Resultat positiv, bei Bauchfelltuberculose, traumatischer Neurose und multipler Neuritis negativ. Aus dem Harn bei Morbus Addisonii wurde das Pikrat der Base $C_5H_7NO_6$ abgeschieden, doch war die Menge für die Anstellung von Thierexperimenten zu gering. *Ld.*

A. B. Griffiths. Ueber ein Ptomaïn aus dem Urin eines Pleuritiskranken [1]). — Schon früher ist nachgewiesen worden, dafs Ptomaïne nicht nur bei der Verwesung animalischer Gewebe, sondern auch im lebenden Thierkörper auftreten können, und es sind namentlich aus dem Urin bei Infectionen und anderen Krankheiten verschiedene Ptomaïne isolirt worden. Die Ptomaïne werden gewöhnlich den Pflanzenalkaloiden angereiht, welche neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Stickstoff enthalten. Das vom Verfasser entdeckte „Ptomaïn“ enthält *keinen* Stickstoff. Es wurde aus einer grofsen Menge Urin eines an Pleuritis leidenden Kranken auf folgende Weise isolirt: Der Urin wird mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert und die Aetherlösung mit Weinsäure ausgeschüttelt, die sich mit dem Ptomaïn verbindet. Die Weinsäurelösung wird wieder mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, Calciumhydroxyd hinzugefügt, eingedampft und sodann mit Chloroform extrahirt. Das Chloroform hinterläfst dann das Ptomaïn in krystallinischem Zustande. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser und erscheint daraus in federartigen Krystallen, die qualitativ krystallographisch untersucht wurden. Das Ptomaïn wird durch Salzsäure als weifses krystallinisches Chlorhydrat gefällt; ebenso wurden mit Nefsler'schem Reagens, mit Ferrocyankalium, mit Eisenchlorid, mit Cadmiumkaliumjodid, mit Wismuthkaliumjodid, mit Phosphorantimonsäure und mit Phosphorwolframsäure Fällungen erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_5O_2$. Die Substanz ist giftig und tödtet kleinere Thiere. Sie tritt nicht im normalen Harn auf, sondern wird erst während der Krankheit gebildet. *Schr.*

A. B. Griffiths. Ueber ein Ptomaïn aus dem Urin von Krebskranken [2]). — Im Harn von Krebskranken hat Verfasser nach einer früher schon beschriebenen Methode ein Ptomaïn, das er *Cancerin* nennt, nachgewiesen und es daraus isolirt. Es bildet eine weifse, in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Substanz, ist in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, bildet ein Chlorhydrat, Platinsalz und Goldsalz, giebt eine gelbe Fällung mit

---

[1]) Chem. News 70, 199—200. — [2]) Compt. rend. **118**, 1350—1351.

Phosphorwolframsäure, eine bräunliche Fällung mit Phosphormolybdänsäure, eine rothe mit Silbernitrat. Quecksilberchlorid giebt einen grauen Niederschlag, Nefsler's Reagens einen bräunlichen. Die Analysen führten zu der Formel $C_8H_6NO_3$. Die Base ist sehr giftig, erzeugt Fieber und Tod und findet sich nicht in normalen Harnen. *Tr.*

Martin Krüger. Zwei neue Basen im Harn von Irrenkranken [1]. — Die erste dieser Basen, die in ihrem Löslichkeitsverhältnifs in Wasser und Ammoniak am meisten an das Guanin erinnert, nennt Verfasser *Epiguanin*. Demselben kommt die Formel $C_{10}H_{13}N_9O_2$ zu. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. In heifser 33 proc. Natronlauge ist sie leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten in starken, glänzenden, breiten und zugespitzten Nadeln wahrscheinlich als Natriumverbindung ab. Das Nitrat krystallisirt in kleinen, polyëdrischen Gestalten, das Pikrat scheidet sich in zu Büscheln vereinigten, gebogenen Nadeln, das Chromat in glänzenden Prismen aus. Das Platinsalz bildet orangerothe Prismen, das Goldsalz ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Die Mutterlauge des Epiguanins enthält noch eine zweite Base, die nicht analysirt wurde. *L. H.*

A. Calmette. Beitrag zur Kenntnifs des Schlangengiftes [2]. — Es wurden Versuche angestellt mit dem Gifte von Naja tripudians (Brillenschlange), von der Tiger- und der schwarzen Schlange und von der Kreuzotter Frankreichs. Das Gift der Naja besitzt unter Zugrundelegung der Behring'schen Berechnung eine Toxicität von 1:4000000 (0,25 pro 1 kg), oder 1 g des Giftes tödtet 4000 Kaninchen, von der Tigerschlange (0,29 mg pro 1 kg) 1 : 3450000, von der schwarzen Schlange (1,25 mg pro 1 kg) 1 : 800000 und von der Kreuzotter (4 mg pro 1 kg) 1:250000. Die Wirkung des Schlangengiftes ist bei den einzelnen Thiergattungen verschieden. Um einen Hund von 6,50 kg zu tödten, sind 10 mg des Giftes der Naja nöthig, während für ein Kaninchen vom gleichen Gewicht 1,65 mg genügen. Die toxische Wirkung des Giftes der Naja ist mit Hinsicht auf den Hund 650000. Das Najagift verliert beim Erwärmen auf 98° nach 20 Minuten seine Virulenz. Das Tigerschlangengift zeigt noch toxische Wirkung, nachdem es 15 Minuten lang auf 100 bis 102° erwärmt worden ist. Das Gift der schwarzen Schlange wird bei 99 bis 100° zerstört, das der Viper zwischen 95 und 97°. 10 proc.

[1] Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 553—555. — [2] Ann. Inst. Past. 8, 275—291.

Soda- und Pottaschelösung vermindern die Toxicität der Gifte beträchtlich, können sie sogar in 10 bis 15 Minuten zerstören. Sauerstoffhaltiges Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure haben keine Einwirkung. Ammoniumpersulfat und -phosphat bringen Niederschläge hervor, welche giftig wirken. Jodjodkaliumlösung, Gram'sche Lösung und Jodtrichlorid (1:1000) erzeugen einen braunen, giftigen Niederschlag. Bromwasser zerstört das Gift, ebenso Chlorwasser und die Alkalihypochlorite. Gold- und Platinchlorid rufen in dem Gift braune, gelatinöse Niederschläge hervor, welche sich am Lichte schwärzen. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Gift nicht ein. Um Thiere gegen das Schlangengift zu immunisiren, empfiehlt Verfasser Injectionen von Goldchlorid- oder Hypochloritlösungen, welche bei Gegenwart von Calciumchlorid keinerlei Nebenwirkungen verursachen. *L. H.*

A. H. Pareau und J. J. Hofman. Eine Untersuchung auf Ptomaïne anläfslich einer Fleischvergiftung [1]). — Es wurde ein Fleisch untersucht, nach dessen Genufs sich etwa acht Tage dauernde Vergiftungserscheinungen gezeigt hatten. 240 g des fein zerhackten Fleisches wurden mit 300 ccm Salzsäure von 0,25 Proc. übergossen und damit einige Minuten gekocht. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahirt, das Extract wieder eingedampft und diese Behandlung einige Male wiederholt. Die Reaction wurde durch Salzsäurezusatz immer schwach sauer gehalten, um Verluste an Ptomaïnen zu vermeiden. Schliefslich wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit der eben genügenden Menge einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt. Das alkoholische Filtrat wurde verdunstet, mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft und in Alkohol gelöst. In dieser Lösung brachte Quecksilberchlorid eine Fällung hervor. Der Niederschlag enthielt aus Wasser theilweise krystallisirbare Ptomaïne, die in ihren Reactionen am meisten mit dem Cholin übereinstimmten und stark giftig waren. Das vom Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat gab zwar auch Ptomaïnreaction, zeigte aber keine giftige Wirkung. *L. H.*

J. Pohl. Ueber Fischgift [2]). — Von Süfswasserfischen enthalten die *Karbe* im Rogen, von Seefischen die *Muräne* im Blutserum, die *Scorpaendra-* und *Trachinus*-Arten, sowie *Petromyzon* Gifte, von aufsereuropäischen Fischen: *Clupea venendra*, *Pagus*

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 182—192; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 257. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 276; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1061—1062.

aurantiacus, *Ploturus lineatus*, *Spyraena*-, *Caraex*-, *Cynuncia*-, *Diodon*- und *Tetrodon*-Arten. Diese Gifte sind noch nicht näher charakterisirt. Das Gift des Blutserums der Muräniden, *Ichthyotoxin*, ist ein Eiweifskörper, der bei 100° zerstört wird. Die Trachinusarten tragen das Gift in einem Stachel am Kiemendeckel; es wird durch Eintrocknen, Behandeln mit Essigsäure und Erwärmen vernichtet. Das Gift der japanischen Tetrodonarten ist in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, wird durch Bleiacetat und Alkaloidreagentien nicht gefällt, durch längeres Erhitzen der Organe nicht zerstört, es ist weder ein Eiweifskörper, noch ein Enzym, noch ein Alkaloid. *Ld.*

Charles Lepierre. Analyse eines verdorbenen Käses; Extraction eines Ptomaïns [1]). — Verfasser hat aus einem verdorbenen Käse, der aus der Milch einer Species portugiesischer Schafe hergestellt war und beim Genufs schwere Verdauungsstörungen hervorgerufen hatte, mittelst einer von A. Gautier angegebenen Methode durch Fällung mit Kupferacetat einige Decigramme eines Ptomaïns isolirt. Es ist gut krystallisirt, hat die Formel $C_{16}H_{23}N_2O_4$, ist geruchlos, schmeckt bitter, wenig löslich in Wasser, optisch activ $[\alpha]_D = +3^0$. Eine nähere Untersuchung konnte der geringen Menge wegen nicht statthaben. Es ist dies das erste Ptomaïn aus faulendem Käse, welches analysirt worden ist, obschon verschiedene andere Forscher Angaben über das Auftreten derartiger Körper gemacht haben. Bei einem Meerschweinchen verursachte das Ptomaïn nach Eingabe mit dem Futter Durchfall, jedoch hat eine Veneneinspritzung einer Lösung von 5 cg des Chlorhydrats in 1 ccm Wasser bei einem mittelgrofsen Kaninchen keine bemerkenswerthen Störungen hervorgerufen. *Schr.*

E. Utescher. Die alkalische Reaction einiger Nahrungsmittel bezw. einiger Conserven [2]). — In der „Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel“ von König findet sich die Angabe, dafs Käse von frischer Beschaffenheit sauer und erst im Zustande der Ueberreife alkalisch reagire. Im Gegensatz hierzu stellte Verfasser fest, dafs eine Anzahl von fettarmen Käsen, wie Holsteiner Magerkäse, norwegischer Appetitkäse, Harzer Käse u. s. f., gegen Lackmus deutlich alkalisch reagiren, ohne überreif zu sein. Auch in Dosen eingemachte Hummer zeigen eine alkalische Reaction, ohne dafs der Büchseninhalt verdorben ist. Dieser alkalischen Reaction ist es zuzuschreiben, dafs nicht unbeträchtliche Mengen der Verzinnung der Dosen

[1]) Bull. soc. chim. Paris [3] 11, 286—288. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 765.

von dem Büchseninhalte gelöst werden, ein Uebelstand, dem man durch Auskleiden des Inneren der Dosen mit Pergamentpapier nunmehr begegnet. Gepökelter und geräucherter Schinken, Hamburger Rauchfleisch, Sardellen und Matjesheringe zeigen gleichfalls eine schwache, jedoch deutliche alkalische Reaction. *Kp.*

A. Utescher in Tangermünde. Verfahren zur Conservirung von Nahrungs- und Genufsmitteln, insbesondere von Eiern, mittelst eines Eisenoxydulsalzes und Calciumhydroxydes. D. R.-P. Nr. 75671 [1]). — Die mit natürlichen oder künstlichen Hüllen versehenen Nahrungsmittel werden nach einander mit den Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und des Calciumhydroxydes behandelt. *Sd.*

---

[1]) Patentblatt 15, 599.

Analyse anorganischer Stoffe.

Allgemeine Methoden. — R. Schiff und V. Tarugi. Ausschlufs des Schwefelwasserstoffstromes aus der quantitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure [1]. — Um die Unannehmlichkeiten, welche das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff in den Unterrichtslaboratorien mit sich bringt, zu vermeiden, schlägt Verfasser die Verwendung von thioessigsaurem Ammoniak vor, das in ammoniakalischer Lösung in der Wärme genau dieselben Reactionen zeigt wie der Schwefelwasserstoff und den Vorzug der Geruchlosigkeit besitzt. Die Schwefelmetalle werden dann in der üblichen Weise weiter bestimmt. Das Ammoniumthioacetat von der Formel $CH_3 . C:O(SNH_4)$ erhält man durch Auflösen von Thioessigsäure, aus Eisessig und Phosphorpentasulfid dargestellt, in verdünntem Ammoniak. Während die freie Säure unangenehm riecht, hat die Ammonverbindung nur ganz schwachen Geruch, ähnlich dem Schwefelammon. Sie zersetzt sich mit verdünnten Säuren, wobei ein sehr activer, nascirender Schwefelwasserstoff entsteht, ohne dafs eine Spur Schwefel abgeschieden würde, oder andere bei der Analyse störende Producte aufträten. Für gewöhnlich braucht man zur Analyse eine 30 proc. Lösung, von der je $1^1/_2$ bis 2 ccm für je 1 g Substanz genügen. Da das Reagens sich bei längerem Stehen trübt, so empfiehlt es sich nicht, gröfsere Mengen von demselben aufzubewahren. Sowohl in saurer als in ammoniakalischer Lösung bewirkt Ammonthioacetat die vollständige Ausfällung der betreffenden Metalle. *B.*

H. Trey. Empfindlichkeit einiger Zonenreactionen und deren Anwendung bei der Aufsuchung von Säuren [2]. — Als einen bequemen Weg zur Trennung der Säuren in einzelne Gruppen und

[1]) Ber. 27, 3437—3439. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 533—543.

zum Nachweis der einzelnen Säuren empfiehlt der Verfasser folgende Eintheilung: Als Silbersalze fallen aus saurer Lösung Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure, Jodsäure, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan-, Sulfocyan- und Schwefelwasserstoff. Aus neutraler Lösung fallen die Silbersalze der Phosphor-, Arsen-, arsenigen, Chrom-, Oxal-, Bor-, schwefligen, Thioschwefel- und Kieselsäure. Durch Baryum- oder Calciumchlorid fallen aus salzsaurer Lösung Schwefelsäure, Selensäure und Siliciumfluorwasserstoff; in Essigsäure schwer löslich sind die Baryum- und Calciumsalze der Oxalsäure, Chromsäure und des Fluorwasserstoffs. Die Ausführung der Trennung geschieht, indem man die Substanz mit Natriumcarbonat kocht und die Lösung mit Salpetersäure und Silbernitrat im Ueberschufs versetzt; man erhält dann die oben erwähnten Fällungen. Das Filtrat von diesen überschichtet man mit Ammoniak, wodurch man an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten eine neutrale Zone erhält, in welcher die zweite Art der oben erwähnten Fällungen entsteht. In einer zweiten Probe der alkalischen Flüssigkeit erhält man nach dem Ansäuern durch Chlorbaryum die dritte Art der oben erwähnten Fällungen und durch Zusatz von Chlorcalcium und Natriumacetat den Rest der Säuren. Aus der Stärke des Niederschlages in der durch Ammoniak erhaltenen neutralen Zone und der Färbung der Zone kann man schon einen Schlufs auf die Art des Niederschlages ziehen. Ein wesentlicher Vorzug dieser Methode beruht in der gesteigerten Empfindlichkeit der Reactionen. Man kann die Fällung durch Chlorbaryum oder -calcium auch auslassen, da die hierdurch gefällten Säuren bereits durch salpetersaures Silber gefällt werden. Die Versuche des Verfassers bezüglich der Empfindlichkeit der Zonenreaction ergeben, dafs dieselbe bei einer Verdünnung von 1 g-Aeq. in 10000 Litern auch für den Ungeübten völlig zuverlässig ist, um so mehr also für die bei gewöhnlichen Analysen vorkommende Verdünnung. Vor den Specialreactionen hat die Methode das voraus, dafs hierbei keine Bildung gröfserer Mengen von Ammonsalzen stattfindet, welche die Niederschläge in Lösung halten können, und so die Empfindlickeit der betreffenden Reaction herabsetzten. *B.*

T. Clarkson. Das Probenehmen [1]). — Verfasser beschreibt die gebräuchlichen Methoden der Probenahme aus gröfseren Mengen der zu untersuchenden Substanz mit Hülfe der Hand, welche unter anderen den Uebelstand zeigen, dafs die Probenahme meist nicht objectiv genug und dem persönlichen Ausgleich überlassen

[1]) Chem Soc. Ind. J. 13, 214—217.

ist, und dafs ferner das Material länger als nöthig äufseren Einflüssen ausgesetzt ist, wodurch die Gefahr einer Veränderung in der Zusammensetzung nahe gerückt ist. Man hat deshalb versucht, diese Methoden der Handprobenahme durch mechanische Hülfsmittel zu ersetzen, bei welchen die oben erwähnten Uebelstände vermieden sind. Alle diese Vorrichtungen beruhen auf der Idee, aus einem fortlaufenden Strom von Material einen beliebigen Theil herauszunehmen. Verfasser bespricht dann die Anforderungen, die an einen derartigen Apparat gestellt werden müssen, damit die Probe auch einen wirklichen Durchschnitt des Materials repräsentirt und einige Modelle von Apparaten, in denen dies erreicht wird, ohne Rücksicht auf die Korngröfse und das specifische Gewicht des Materials. Der vom Verfasser verwendete Apparat besteht aus einem rotirenden Trichter, durch den das Material über einen Conus rollt, der eine Vertheilung desselben bewirkt, ehe es in zwei spiralförmig in einander gerollte Röhren tritt, welche das Material zwei Behältern zuführt, aus welchen nach Bedarf eine Probe für die Untersuchung herausgenommen werden kann. Eine jede dieser Proben kann nun in einigen Secunden durch einen ähnlichen Apparat in verschiedene kleinere zerlegt werden, die einander vollständig gleich sind. Die Probenahme wird auf diese Weise äufserst exact und unter einer Zeitersparnifs von 98 Proc. gegen früher erreicht. *B*

Hugo Schiff. Ueber Methoden der indirecten Analyse [1]). — Man kann in einem Gemisch von zwei Salzen derselben Säure das gemeinsame Anion durch Ueberführung des Salzgemisches in Salze einer anderen Säure bestimmen. Ist P das Gewicht des gemeinsamen ersten Anions, Q sein Gruppengewicht, also 60 für CO_3, 96 für SO_4 u. s. w., t die Gewichtszunahme bei der Umwandlung des Salzgemisches und d die Differenz der Gruppengewichte, also z. B. $96 - 60 = 36$ bei der Ueberführung eines Gemisches von Carbonaten in Sulfate, dann ist $P = t\frac{Q}{d}$. $\frac{Q}{d}$ läfst sich ein- für allemal für die Umwandlung der einen Art Salze in die andere, z. B. von Carbonaten in Sulfate, berechnen. Der Verfasser giebt die Umwandlungscoëfficienten für eine Reihe von Ueberführungen der einen Classe Salze in die andere. P ergiebt sich dann durch Multiplication des Umwandlungscoëfficienten mit der beobachteten Gewichtszunahme. Aus der Gröfse von P und dem Gewicht des ursprünglichen Salzgemisches erfährt man dann

[1]) Gazz. chim. ital. 24, II, 30—36.

leicht dessen Zusammensetzung. Man kann auch die Zusammensetzung eines Gemisches von zwei Salzen, deren Metall und deren Säure verschieden sind, durch Umwandlung in ein Salzgemisch derselben Säure und Bestimmung der Gewichtsänderung mit Hülfe der Umwandlungscoefficienten berechnen. *Bdl.*

H. Droop Richmond. Ueber einige gewöhnlich vernachlässigte Analysenfehler [1]). — Der Verfasser macht auf die Fehler aufmerksam, welche dadurch entstehen, dafs in manchen Laboratorien immer mit derselben Wage und demselben Gewichtssatz gewogen wird, die Gewichte auf der Wage bleiben, nach beendigter Wägung, der Gewichtsatz offen, die Gewichte nicht zuweilen nachgeprüft und der Nullpunkt der Wage bestimmt wird. Wie bedeutend die dadurch bewirkten Fehler sind, wird durch Tabellen und verschiedene Analysenzahlen dargethan. Auch empfiehlt Verfasser die Reduction der Wägungen auf den leeren Raum, da durch Versäumung derselben Abweichungen bis zu 0,1 Proc. in den Resultaten entstehen. Die Uncorrectheit der Eintheilungen an graduirten Instrumenten sind auch sehr häufig Fehlerquellen, die nicht berücksichtigt werden. Für den Gebrauch von Pipetten ist es wichtig, ob dieselben auf Ausblasen oder Abtropfen geaicht sind, auch giebt eine Pipette, die für Wasser richtig ist, oft nicht auch denselben Werth für Flüssigkeiten von anderer Viscosität. Die Unterschiede, welche bei Mafsflüssigkeiten durch Vernachlässigung der Volumänderung durch Temperaturschwankungen verursacht werden, versucht Verfasser durch eine Reihe von Analysenzahlen nachzuweisen. *B.*

Oskar Kafsner. Ueber Natriumsuperoxyd und seine Anwendung in der Analyse [2]). — Bei der Zersetzung von Natriumsuperoxyd durch Wasser hat Verfasser neben Sauerstoff auch die Bildung von Ozon beobachtet. Aus einer Lösung von Chromalaun oder von Chromsäure wird durch das Superoxyd zunächst Chromhydroxyd gefällt, welches dann in chromsaures Natrium übergeführt wird; zugleich entsteht Ueberchromsäure. Aus Uranylnitratlösung bildet sich gelbes Natriumperuranat, $Na_4U_2O_8 + 8H_2O$, welches beim Erwärmen seiner gelben Lösung in ein weinroth gefärbtes Peruranat, $U_2O_8(U_2O_2)Na_2$, rothe Krystallnadeln, übergeht. Dieselben werden durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol erhalten. Aus einer Lösung von Mangansulfat wird durch Natriumsuperoxyd Mangansuperoxydhydrat, aus Lösungen von Eisenoxydul- oder -oxydsalzen Eisenoxydhydrat gefällt. Eine Oxy-

[1]) Analyst 19, 99—102. — [2]) Arch. Pharm. 232, 226—240.

dation zu mangan- oder eisensaurem Natrium findet nicht statt; vielmehr werden die Lösungen dieser Salze durch das Superoxyd reducirt. Diese Beobachtungen lassen sich sowohl bei dem qualitativen Nachweis der drei Metalle, Chrom, Mangan und Eisen, als auch zur quantitativen Trennung des Chroms von den beiden anderen verwerthen. Bei der qualitativen Prüfung hat man nur die nicht oxydirte Lösung der drei Metalle mit Natriumsuperoxyd zu versetzen. Im Niederschlag sind Eisen und Mangan, im Filtrat chromsaures Natrium enthalten. Zur quantitativen Bestimmung von Chrom und Mangan oder Chrom und Eisen werden die betreffenden Metallsalzlösungen mit Natriumsuperoxyd versetzt; in beiden Fällen bleibt das Chrom als Chromat in Lösung, der Niederschlag besteht entweder aus Mangansuperoxydhydrat oder aus Eisenhydroxyd. Wie durch Wasserstoffsuperoxyd oder Baryumsuperoxyd wird Ferricyankalium auch durch Natriumsuperoxyd zu Ferrocyankalium reducirt. Dies Verhalten kann zur maſsanalytischen Bestimmung des Ferricyankaliums benutzt werden. Dasselbe wird mittelst Natriumsuperoxyd reducirt und darauf die farblos gewordene, verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit Kaliumpermanganat titrirt. Aus Nickelsalzlösungen fällt Natriumsuperoxyd nur das Hydroxydul; dagegen wird aus Kobaltlösungen schwarzes Kobaltioxyd abgeschieden. Quecksilber, Silber und Gold werden aus ihren Lösungen durch Natriumsuperoxyd als Metalle niedergeschlagen. Platinchlorwasserstoffsäure bildet das Doppelsalz $PtCl_4 . 2 NaCl$. Dagegen wird eine Lösung von Platinchlorid durch das Superoxyd unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Aehnlich wie Platin verhält sich Palladium. Eine Lösung von Palladiumchlorür-Chlorwasserstoff wird in das Doppelsalz $PdCl_4 . 2 NaCl$ umgewandelt; eine Lösung von Palladiumchlorür scheidet dagegen metallisches Palladium ab. Natriumsuperoxyd eignet sich auch zur Trennung und Bestimmung von Antimon, Zinn und Arsen. Die in Wasser suspendirten Sulfide dieser drei Metalle werden durch das Superoxyd zu schwefelsaurem Natrium und dem Natriumsalz der entsprechenden Metallsäure oxydirt. Aus der erhaltenen Lösung wird antimonsaures Kalium durch längeres Kochen und durch Versetzen mit Alkohol vollständig abgeschieden. Aus dem Filtrat wird die Zinnsäure durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Kochen gefällt, und in dem Filtrat hiervon das Arsen in bekannter Weise ermittelt. Zur quantitativen Bestimmung dampft man zweckmäſsig die ursprünglich durch Natriumsuperoxyd erhaltene Lösung in einer Silberschale ein und schmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser und

Alkohol ausgezogen; zurück bleibt pyroantimonsaures Natrium. Aus dem Filtrat wird der Alkohol verjagt und Zinn und Arsen, wie oben angegeben, getrennt. Jedoch muſs die Zinnsäure, um sie von geringen Mengen Arsen zu befreien, nochmals in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure und Chlorammonium wieder gefällt werden. Bei der qualitativen Prüfung überzeugt man sich zunächst von der Anwesenheit von Antimon in der Oxydationsflüssigkeit, indem man einen geringen Theil derselben zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung fügt. Eine Abscheidung von Jod zeigt Antimon an. Wismuthhydroxyd, mit Wasser angerührt und mit Natriumsuperoxyd behandelt, nahm sofort eine gelbrothe Farbe an, gab mit Salzsäure Chlorentwickelung und war somit in Wismuthsäure übergegangen. *Kp.*

Th. Poleck. Ueber Natriumsuperoxyd[1]). — Anschlieſsend an die Versuche von Kaſsner[2]) und Kwasnik[3]) über die Einwirkung von Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd auf Metallsalze, versucht der Verfasser, dieselben Reactionen auch mit Natriumsuperoxyd durchzuführen, welches in derselben Weise wirkt, nur mit viel gröſserer Heftigkeit. Quecksilber-, Silber- und Goldsalze werden unter Sauerstoffentwickelung reducirt, Platinchlorid erst nach Zerlegung durch ein Silbersalz, ebenso verhalten sich die Doppelsalze des Platins mit Alkalien und alkalischen Erden. Aus Ferro- und Ferrisalzen wird Ferrihydroxyd gefällt, aus Mangan und Kobaltsalzen dagegen Mangansuperoxyd und Kobaltoxyd. Uebermangansäure wird zu Mangansuperoxyd reducirt, Chromoxyd wird zu Chromsäure oxydirt. Uransalze geben Natriumperuranat von der Formel $U_2O_8Na_4 + 8H_2O$, welches durch Alkohol ausgefällt und durch Salzsäure unter Chlorentwickelung zerlegt wird. Auch bei längerem Kochen wird die Lösung zerlegt unter Sauerstoffentwickelung und Bildung des in Wasser unlöslichen Natriumuranats von der Formel $U_2O_7Na_2$. Wismuthhydroxyd und seine Salze werden zu Wismuthsäure oxydirt. Ferridcyankalium wird zu Ferrocyankalium reducirt. Die quantitative Trennung von Eisen und Chrom einerseits und Mangan und Chrom andererseits giebt nach dieser Methode gute Resultate. Ebenso die Bestimmung von Zinn, Antimon und Arsen, durch Oxydation der Schwefelwasserstoffniederschläge. Die Trennung der Sauerstoffverbindungen geschieht dann nach den bekannten Methoden. Auch die Aufschlieſsung von Kiesen und Blenden gelingt leicht bei Anwendung

---

[1]) Ber. 27, 1051—1053. — [2]) JB. f. 1890, S. 2428, 2479. — [3]) JB. f. 1892, S. 691.

von gleichen Theilen Natriumsuperoxyd und Natriumcarbonat. Es ist hierbei nur die Schwierigkeit, dafs die Gefäfse sehr stark angegriffen werden, indem ein Platintiegel jedesmal 0,05 bis 0,1 g an Gewicht verlor. Bleioxyd wird durch Natriumsuperoxyd in das Natriummetaplumbat von der Formel $PbO_3Na_2 + 4H_2O$ übergeführt. Jod liefert das in Wasser schwer lösliche Natriumperjodat $JO_6H_3Na_2$. Auch die Oxydation von Kohlenstoffverbindungen gelingt in alkoholischer Lösung sehr gut, da der Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen wird, während Aether sich sofort entzündet. *B.*

F. W. Schmidt. Ueber die Anwendung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid in der quantitativen Analyse[1]. — Da die Methoden der analytischen Chemie, die als Sulfide gefällten Metalle durch Säuren in Lösung zu bringen, wieder auszufällen, um sie als Oxyde zur Wägung zu bringen, ziemlich umständlich sind, und auch die Rose'sche Methode, die mit Schwefel vermengten Sulfide durch Erhitzen im Wasserstoffstrome zu bestimmen, noch ziemlich zeitraubend ist, so versuchte der Verfasser eine directe quantitative Umwandlung der Metallsulfide in die Oxyde nach der von Bunsen[2] vorgeschlagenen Methode durch Erhitzen der getrockneten Sulfide mit gelbem Quecksilberoxyd, wobei sich herausstellte, dafs ein Vorhandensein von basischem Sulfat die Bestimmungen trotz mehrfacher Wiederholung des Glühens mit Quecksilberoxyd stets zu hoch ausfallen liefs. Eine Mischung von 1 Thl. Quecksilberoxyd und 2 Thln. Mercurinitrat lieferte schon bei Weitem bessere Resultate, indem die Spuren von Schwefelsäure, die sich auch jetzt noch bildeten, nur noch Schwankungen der Resultate bewirkten, die innerhalb der erlaubten Grenzen lagen. Endlich fand der Verfasser in einer ammoniakalischen Auflösung von Quecksilbercyanid das geeignete Mittel zur quantitativen Ueberführung der Metallsulfide in die Oxyde. Es war anzunehmen, dafs bei Gegenwart von Ammoniak das frisch gefällte, voluminöse Sulfid sich leicht nach der Gleichung $\overset{\shortparallel}{M}S + Hg(CN)_2 = \overset{\shortparallel}{M}(CN)_2 + HgS$ mit dem Quecksilbercyanid umsetzt und durch Glühen des Metallcyanids direct das reine Metalloxyd übrig bleibt nach der Gleichung $\overset{\shortparallel}{M}(CN)_2 + O = \overset{\shortparallel}{M}O + (CN)_2$. Diese Annahme wurde durch Versuche bestätigt; es bildete sich zwar intermediär Metall, aber in so feiner schwammiger Vertheilung, dafs es sofort verbrannte. Durch diese Reaction wird

[1] Ber. 27, 225—238. — [2] Ann. Chem. 106, 1.

bewiesen, dafs Bildung von Rhodanverbindungen, die beim Glühen schwer flüchtiges Mellon liefern, nicht eintritt, sondern dafs die Reactionen genau so verlaufen wie beim Cyankalium, wo das Sulfid sich unverändert auflöst und beim Ansäuern genau so wieder ausscheidet. Auch liefert das Cyanquecksilber in ammoniakalischer Lösung beim Glühen kein Paracyan, wie es das Quecksilbercyanid allein beim Glühen sehr wohl thut. Begründet wird diese Thatsache dadurch, dafs bei Auflösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak eine ganz bestimmte Verbindung besteht, welche auch sehr gut krystallisirt, aber ziemlich unbeständig ist. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $Hg(CN)_2 . NH_3$. Eine ähnliche Verbindung von der Formel $Hg(CN)_2 . 2 NH_3$ erhielt Varet[1]) beim Ueberleiten von Ammoniak über gepulvertes Quecksilbercyanid, als farbloses, amorphes Pulver; er übersah jedoch, dafs die Verbindung durch Behandlung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit krystallinisch wird. Die Krystalle sind sehr wenig löslich in Wasser, die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort schwarz gefällt, nach Ansäuern mit Salzsäure wird zuerst eine gelbe, dann weifse Fällung erhalten, die sehr bald schwarz wird. Die Zwischenproducte scheinen Sulfocyanide des Quecksilbers zu sein, die den weifsen Sulfochloriden entsprechen würden. Was die Ausführung der Bestimmungen betrifft, so wurde das abfiltrirte und ausgewaschene Sulfid noch feucht in einen Tiegel gebracht, mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid übergossen, auf einer Asbestplatte zur Trockne verdampft und bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Kupfer, auf diese Weise bestimmt, ergab überaus genaue Resultate. Da das mit Schwefelammonium gefällte Zinksulfid wegen seiner schleimigen Beschaffenheit nur schwer sich filtriren läfst und stets noch Schwefel enthält, so dafs der Glührückstand noch mit Salpetersäure behandelt werden mufs, so wurde nach dem Vorschlage von Cl. Zimmermann[2]) in vollständig neutraler Lösung bei Gegenwart von Rhodanammonium durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das auf diese Weise gefällte Zinksulfid liefs sich ohne Weiteres in Zinkoxyd überführen. Auch hier lieferte die Methode ausgezeichnete Resultate. Bei Wismuth mufste insofern etwas von dem so einfachen Verfahren abgewichen werden, als der Glührückstand noch metallisches Wismuth enthielt. Man löste daher den Rückstand in schwefelsäurefreier Salpetersäure, verdampfte zur Trockne und glühte vor dem Gebläse, bis das Wismuthoxyd zu einer bernsteingelben Masse geschmolzen war.

---

[1]) JB. f. 1891, S. 656. — [2]) JB. f. 1880, S. 1178.

Auch hier liefsen die Resultate nichts zu wünschen übrig. Die von v. d. Linde ausgeführten Versuche mit Eisen führten zu demselben Ergebnifs. Die Methode soll noch auf Kobalt, Nickel, Mangan, Blei und einige seltene Metalle sowie auf natürlich vorkommende Schwefelverbindungen der Metalle ausgedehnt werden. *B.*

E. F. Smith u. P. Heyl. Ueber die Verwendung von Quecksilberoxyd bei der Analyse[1]). — Nachdem die Verwendung von Quecksilberoxyd zur Bestimmung von Zink, Nickel und Kobalt sich als sehr praktisch erwiesen hatte, da die Bestimmungen weniger Zeit verlangten und mit weniger Fehler behaftet waren als die nach den gebräuchlichen Methoden, so versuchten die Verfasser, dieses Verfahren auch auf die Bestimmung anderer Metalle auszudehnen. Was die Bestimmung des Zinks betrifft, so wurde, ausgehend vom Zinksulfid oder reinem Zinkoxyd, die salzsaure Lösung derselben mit überschüssigem Quecksilberoxyd, das nach der Volhard'schen Methode[2]) dargestellt war, versetzt, zur Trockne verdampft und geglüht. Die Resultate liefsen nichts zu wünschen übrig. Die Bestimmung des Cadmiums mit Hülfe von Quecksilberoxyd scheiterten zuerst an der grofsen Flüchtigkeit des Cadmiumchlorids, doch giebt die Methode auch hier bei genügender Beobachtung der Vorsichtsmafsregeln sehr genaue Resultate. Vor Allem mufs man sich hüten, früher stark zu erhitzen, als bis sich das ganze Chlorid umgesetzt hat. Dem Oxyd schadet die höhere Temperatur dann nichts mehr. Die Bestimmung von Mangan und Nickel gelang sehr gut, wenn man die Sulfide mit Salzsäure oder Königswasser behandelte, die Lösung im Tiegel einengte und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln wie bei Cadmium mit überschüssigem Quecksilberoxyd, mit dem man die Wandungen des Tiegels vollständig umkleidete, vorsichtig erhitzte. Bei Kobalt ist die Bestimmung nach dieser Methode unsicher, weil das Oxyd niemals eine constante Zusammensetzung hat, sondern stets Gemische von Co_3O_4, Co_2O_3 und CO erhalten werden. Es empfiehlt sich daher hier die Reduction zu Metall. Da es nicht gelang, das Oxychlorid des Wismuths, wie es bei Trennungen häufig niedergeschlagen wird, durch Behandlung mit Quecksilberoxyd in das Oxyd zu verwandeln, so wurde dasselbe mit Salzsäure behandelt und im Porcellantiegel mit Quecksilberoxyd abgeglüht. Es wurden dann auch hier recht gute Resultate erhalten. Die Trennung des Eisens von Mangan gelang sehr gut, wenn man die verdünnte Lösung der gemischten Chloride, die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 82—90. — [2]) Ann. Chem. 198, 331, 332.

noch eine Spur freie Säure enthielt, mit überschüssigem Quecksilberoxyd behandelte und mit demselben so lange schüttelte, bis die Flüssigkeit farblos war. Nachdem der erste Eisenniederschlag auf dem Filter in Salzsäure gelöst war, wurde mit Ammoniak fast neutralisirt und von Neuem mit Quecksilberoxyd behandelt. Die Trennung war vollkommen. Eisen von Beryllerde zu trennen gelang nicht, ebenso nicht die Trennung von Eisen und Uran und Uran und Alkalien. Besser waren die Resultate bei der Trennung von Eisen und Nickel und Eisen und Kobalt. Auch die Abscheidung des Aluminiums gelang nicht vollständig, noch weniger die Trennung des Aluminiums von Thor und Beryllium; Lanthan und Cerium verhielten sich nicht anders. Auch die Trennung von Zink und Mangan war entgegen den Beobachtungen von Berzelius keine vollständige. Bei all diesen Versuchen wurde beobachtet, dafs die Fällungen in heifsen Lösungen vollständiger waren wie in kalten. *B.*

E. Lenoble. Correction der Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit, die einen Niederschlag suspendirt enthält[1]). — Bei der Analyse von Flüssigkeiten, die einen Niederschlag suspendirt enthalten, ergiebt sich ein Fehler daraus, dafs das der Rechnung zu Grunde zu legende Volumen nicht dem abgemessenen $= V$ entspricht, sondern einem um das Volumen des Niederschlages $= P$ geringeren Werth, also $= V - P$. Dieser Uebelstand macht sich namentlich bei der polarimetrischen Bestimmung von Zuckerlösungen bemerkbar, wo man schon zur Verringerung dieses Fehlers 101 ccm statt 100 zu verwenden vorgeschlagen hat. Da auch diese Correction bei genauen Bestimmungen sich als unzureichend und ungenau erwiesen hat, sucht Verfasser auf mathematischem Wege eine genaue Correction zu berechnen, die sich auf alle Fälle anwenden läfst. Zwei Methoden führen zum Ziele. Nach der ersten verbindet man mit einer Luftpumpe eine Mohr'sche Bürette, die an ihrem unteren Ende mit einem kurzen cylindrischen Röhrchen verbunden ist, welches unten mit mehreren Lagen Filtrirpapier überzogen ist. Das zu analysirende Gemisch läfst man eine Zeit lang absitzen und saugt dann einen Theil der Flüssigkeit durch das Filter in die Bürette hinein. Die Flüssigkeit ist nun klar; man läfst nun aus der Bürette eine abgemessene Menge abfliefsen, welche zu einer Bestimmung dient. Den Rest der Flüssigkeit läfst man in das graduirte Gefäfs, aus dem man abgesaugt hat, zurückfliefsen, spült Bürette und Röhrchen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 336—343.

aus, bringt die Flüssigkeit in dem graduirten Gefäſse auf die frühere Marke, schüttelt und filtrirt von Neuem und erhält so die Substanz für eine zweite Bestimmung. Bezeichnet man nun mit x den gesuchten Gehalt in Procenten, mit K die Menge der gelösten Substanz im Gesammtvolumen V, S das Volumen der Lösung, P das des Niederschlages, L das Volumen der für die erste Analyse gebrauchten Substanz, A das erste Resultat in Procenten, B das zweite, so ist:

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K, \quad S = \frac{100\,K}{A}.$$

Nach Herausnahme des Volumens L bleibt in dem Gefäſs

$$K - \frac{KL}{S} \quad \text{oder} \quad \frac{K}{S}(S - L)$$

Substanz, daher

$$\frac{B \times S}{100} = \frac{K}{S}(S - L).$$

Setzt man für S den oben gefundenen Werth, so ergiebt sich:

$$\frac{B \,.\, 100^2 \,.\, K^2}{A^2} = 100\,K\left(\frac{100\,K}{A} - L\right)$$

oder

$$B\,100\,K = 100\,K\,A - A^2 L,$$

daher

$$K = \frac{A^2 L}{100\,(A - B)} \quad \text{und} \quad x = \frac{A^2 L}{V(A - B)}.$$

Nach der zweiten Methode verfährt man, ohne Anwendung einer Luftpumpe, indem man durch das eine von zwei gleich groſsen Filtern einen Theil des Volumens V der Mischung filtrirt, das Volumen des Filtrates bestimmt und dieses zu einer ersten Probe benutzt. Das Filter nebst Inhalt wird quantitativ in das ursprüngliche Gefäſs zurückgespült, wieder bis zur ersten Marke aufgefüllt, geschüttelt und nun ein Theil der Flüssigkeit durch das zweite Filter filtrirt. Das Filtrat wird gemessen und zu einer zweiten Probe benutzt. Filter nebst Inhalt werden zu der ursprünglichen Flüssigkeit gebracht. Nachdem man wieder aufgefüllt hat wie oben, wird eine dritte Probe genommen und analysirt. x, K, V, S, P, L, A und B behalten die Bezeichnung wie oben, F ist das Volumen eines Filters, L_1 das Volumen der zweiten Flüssigkeit, C das dritte Resultat in Procenten. Dann ist:

$$V = S + P, \quad \frac{A \times S}{100} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nach der ersten Analyse bleibt in der Mischung

$$K - \frac{KL}{S} \quad \text{oder} \quad \frac{K}{S}(S - L)$$

Substanz. Nun ist

$$V = S_1 + B + F.$$

Das Volumen der Lösung ist vermindert um das Volumen des Filters, daher

$$\frac{B \cdot S_1}{100} = \frac{K}{S}(S - L) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Man verbraucht L_1 der Flüssigkeit, demnach bleibt

$$\frac{K}{S}(S - L) - \frac{K(S - L) L_1}{S S_1} \quad \text{oder} \quad \frac{K(S - L)(S_1 - L_1)}{S S_1}$$

Substanz. Da nun

$$V = S_2 + P + 2F,$$

so hat man

$$\frac{C \cdot S_2}{100} = \frac{K(S - L)(S_1 - L_1)}{S S_1} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Für das Gesammtvolumen hat man nun die Ausdrücke:

$$V = S + P, \quad V = S_1 + P + F, \quad V = S_2 + P + 2F,$$

daraus folgt:

$$S - S_1 = S_1 - S_2.$$

Setzt man in diese Gleichungen die oben (1), (2), (3) abgeleiteten Werthe, so ergiebt sich:

$$\frac{100K}{A} - \frac{100K - AL}{B} = \frac{100K - AL}{B} - \frac{100K - AL - BL_1}{C}$$

$$K = \frac{A}{100}\left(\frac{A \cdot BL + B^2 L_1 - 2ACL}{BC + AB - 2AC}\right).$$

Nimmt man noch $L_1 = L$, so ergiebt sich:

$$K = \frac{AL}{100}\left[\frac{B(A + B) - 2AC}{B(A + C) - 2AC}\right],$$

$$x = \frac{AL}{V}\left[\frac{B(A + B) - 2AC}{B(A + C) - 2AC}\right].$$

Man kann diese Methode auch dadurch modificiren, dafs man das Volumen des Filters direct durch die Volumvermehrung, die dasselbe beim Eintauchen in Wasser verursacht, mifst. Es genügen dann zwei Beobachtungen und man erhält:

$$V = S + P,\ \frac{A.S}{100} = K,$$

$$V = S_1 + P + F,\ \frac{B.S_1}{100} = \frac{K(S - L)}{S},$$

$$\frac{100K}{A} = \frac{100K - AL}{B} + F,$$

$$K = \frac{A}{100}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right),\quad x = \frac{A}{V}\left(\frac{AL - BF}{A - B}\right).$$

Man wendet diese Formeln an bei der Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben nach dem Verfahren von Pellet, indem man den Brei direct in das Mefsgefäfs einführt. Ebenso bei Producten der Raffinerie, wo nach den gewöhnlichen Methoden die Resultate stets zu hoch ausfielen, und zwar zuweilen bis 10 Proc. *B.*

C. Glücksmann. Das specifische Gewicht als Procentgehaltsbestimmung[1]). — Um den Procentgehalt p_1 einer Lösung vom specifischen Gewicht s_1 zu bestimmen, verfährt Verfasser in ähnlicher Weise wie früher bei der Bestimmung der zur Herstellung einer Verdünnung von bestimmtem specifischen Gewicht aus einer anderen von bekannt geringerer Verdünnung nöthigen Wassermenge angegeben ist. Man bereitet von der Lösung mit dem specifischen Gewicht s_1 eine kleine Menge von dem gröfseren specifischen Gewicht s_2, deren Procentgehalt p_2 bekannt ist. Hieraus stellt man eine verdünntere Lösung vom specifischen Gewicht s her, deren Procentgehalt man aus dem Gewicht der ursprünglichen Lösung und der zugesetzten Wassermenge leicht $= p$ ermitteln kann. Dann ist

$$p_1 = \frac{p_2 s_2 (s_1 - s) + p s (s_2 - s_1)}{s_1 (s_2 - s)} = p_2 - \left[\frac{s(s_2 - s_1)}{s_1(s_2 - s)} \cdot p_2 - p_1)\right].$$

Man kann nach dieser Gleichung auch, wenn man nur einige der obigen Zahlen für eine Lösung kennt, die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und anderen Concentrationen derselben Lösung leicht durch Interpolation ermitteln. Zeigt eine Lösung nur ein geringes Contractionsverhältnifs, so kann man allein aus der Bestimmung des specifischen Gewichtes den Procentgehalt ermitteln, sofern man nur das specifische Gewicht einer concentrirteren Lösung von bekanntem Procentgehalt kennt. Es wird dann in obiger Gleichung $p = 0$ und $s = 1$, somit

$$p_1 = \frac{s_2(s_1 - 1)}{s_1(s_2 - 1)} \cdot p_2.$$

B.

[1]) Pharm. Post 27, 193; Chem. Centr. 65, I, 1161.

Joseph W. Lovibond. Colorimetrische Analysen oder Farben als Mittel für quantitative Bestimmungen [1]). — Der Verfasser versucht, die Beziehung zwischen den Veränderungen der Farbe von Substanzen und deren Ursachen chemischer und physikalischer Natur, d. h. der Dichte, der Temperatur, der Farbenänderung und der Veränderungen organischer Substanzen zahlenmäfsig festzulegen. Die Methode ist begründet durch die Thatsache, dafs die Absorption einer Farbe durch eine Substanz so lange unverändert bleibt, wie die physikalischen und anderen Bedingungen dieselben bleiben. Zu diesem Zweck wird eine Farbenscala construirt, die aus 450 verschieden gefärbten Gläsern besteht, aus welchen man durch Combination von einem, zwei oder drei Gläsern im Ganzen 61526491 verschiedene Farben erzeugen kann, von denen jede zahlenmäfsig ausgedrückt werden kann. Nachdem der Einflufs der Farbenempfindlichkeit verschiedener Augen durch Beobachtung der Farbe von Lackmuslösungen verschiedener Concentration durch verschiedene Beobachter festgestellt und durch Curven veranschaulicht wurde, geht Verfasser dazu über, für Permanganat, Ferricyankalium, Bichromat, Kupfersulfat die Veränderungen der Farbe entsprechend Veränderungen in der Concentration der Lösungen nach seiner Farbenscala zu berechnen und graphisch darzustellen und den Einflufs der Reinheit des Lösungsmittels durch Versuche mit Flüssigkeiten, die verschiedene Suspensionen enthielten, in den zeitlich auf einander folgenden Graden der Klärung colorimetrisch nachzuweisen. *B.*

Mafsanalyse. — P. N. Raikow. Verbesserung an den analytisch-titrimetrischen Methoden [2]). — Dieselbe besteht darin, dafs durch Zusatz gewisser in Wasser unlöslicher, schwerer, organischer Substanzen die bei Fällungsanalysen entstehenden Niederschläge sich sehr schnell absetzen und die Flüssigkeit wieder klar wird, so dafs man den Endpunkt der Fällung leicht erkennen kann. Als derartige Klärer eignen sich besonders Chloroform und Schwefelkohlenstoff, und zwar in einzelnen Fällen der eine besser wie der andere; auch verstärkt zuweilen ein Zusatz von Aethylenchlorid, Nitrobenzol und ähnlichen Körpern die klärende Wirkung obiger Flüssigkeiten ganz bedeutend. Die Beobachtungen sollen noch auf eine Reihe anderer Substanzen ausgedehnt werden. *B.*

W. Schaefer. Ueber Darstellung von Lackmustinctur [3]). — Das Handelsproduct wird mit heifsem Wasser erschöpft, das

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 308—318. — [2]) Chemikerzeit. 18, 484—485. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 839.

Filtrat auf das Gewicht des angewandten Lackmus eingeengt, absoluter Alkohol von dem dreifachen Gewicht hinzugefügt und stark salzsauer gemacht. Das abgeschiedene Azolitmin wird nach zweitägigem Stehen abfiltrirt und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Mit dem dreieinhalbfachen Volumen des angewandten Farbstoffs und einigen Tropfen Ammoniak bringt man alsdann den Niederschlag in Lösung, neutralisirt und fügt 10 Proc. Alkohol hinzu, um die Lösung haltbar zu machen. *B.*

P. A. Boorsma. Ueber einige Indicatoren [1]). — Die Salze einiger Indicatoren, und zwar hauptsächlich diejenigen, welche keine besonders sauren Eigenschaften zeigen, z. B. das Phenolphtaleïn, sind häufig auch dissociirt, was auf die Empfindlichkeit einen besonderen Einflufs ausübt. Als empfindlichsten Indicator im Allgemeinen bezeichnet Verfasser den Lackmus, der bei Ammoniak noch von der Rosolsäure übertroffen wird, nicht aber bei dessen Salzen, welche zu stark hydrolytisch gespalten sind, und zwar um so mehr, je höher die Verdünnung und die Temperatur ist. Die einbasische Phosphorsäure läfst sich mit Methylorange, die zweibasische mit Phenolphtaleïn, die dreibasische mit Poirrier's Blau titriren, doch weichen die Resultate etwas von einander ab, wenn man mit Alkalien oder alkalischen Erden neutralisirt. Bei $^1/_{10}$-Normallösungen und wenn man durch starkes Kochen nur Bildung des dreibasischen Salzes bewirkt, sind die Resultate mit Kalk und Rosolsäure sehr gut, Lackmus wird mit dem Salz ausgefällt. Borate lassen sich mit Methylorange nicht, besser mit Lackmus und Phenolphtaleïn titriren. Mit Poirrier's Blau reagirt Borsäure als einbasische Säure, doch werden die Salze schon durch Wasser hydrolysirt. Sehr gut gelingt die Titration mit 25 Proc. Glycerin. Bei organischen Säuren eignet sich am besten Phenolphtaleïn. Am unangenehmsten macht sich die Spaltung der Salze bei Curcuma und Poirrier's Blau bemerkbar, weniger bei Phenolphtaleïn, die Ammonsalze sind am meisten dissociirt. Bei Methylorange sind nur die Mineralsäuresalze dissociirt. Entsprechend ihrer mehr oder weniger sauren Natur bilden die Indicatoren folgende Reihe: Methylviolett, Methylorange, Dimethylamidoazobenzol, Congo, Lackmoid, Carminsäure, Phenacetolin, Azolitminsäure, Rosolsäure, Phenolphtaleïn, Curcuma, Poirrier's Blau. *B.*

B. Reinitzer. Beiträge zur Mafsanalyse [2]). — I. *Ueber In-*

[1]) Chem. Centr. 65, II, 254 u. 447; Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 171—182, 205—213. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 547.

dicatoren. Der Verfasser zieht für die meisten titrimetrischen Bestimmungen von Säuren und Alkali Lackmuslösung allen anderen Indicatoren vor, weil sie durch Bestimmtheit des Farbenüberganges, der auch bei Gas- und Lampenlicht bemerkbar ist, und Empfindlichkeit diese übertrifft, vorausgesetzt, dafs die zu titrirenden Flüssigkeiten kalt und vollständig kohlensäurefrei sind und die Lackmuslösung richtig bereitet ist. Schon die geringsten Mengen von Kohlensäure, wie sie bei Anwendung von Normalalkali oder Kalkwasser fast kaum zu vermeiden sind, beeinträchtigen das Resultat und sind vor der Bestimmung durch Auskochen zu entfernen. Da der Lackmusauszug stets beträchtliche Mengen von Alkalicarbonat enthält, so ist bei Bereitung derselben hierauf besonders Rücksicht zu nehmen; man verfährt daher bei der Darstellung des Indicators so, dafs man in die klare siedende Flüssigkeit so lange concentrirte Salzsäure eintropfen läfst, bis auch nach längerem Kochen die weinrothe Färbung bleibt. Dann kühlt man ab und versetzt mit dem gleichen Volumen starken Alkohol. Zur Aufbewahrung wird ein weithalsiges Pulverglas empfohlen, aus dem man die zur Titration erforderliche Menge mittelst einer an einem Ende verjüngten Glasröhre heraushebt, die fest in die Bohrung eines nur lose die Mündung der Flasche verschliefsenden Korkes steckt und, wenn nicht im Gebrauch, durch einen Wattebausch verschlossen ist. Die Flüssigkeit ist so vor Verstauben und Verdunsten hinreichend geschützt. Die Nichtbeachtung der überaus grofsen Empfindlichkeit des Lackmus gegen Kohlensäure hat bewirkt, dafs in neuerer Zeit andere Indicatoren vorgezogen worden sind, weil sie einen schärferen Farbenumschlag zeigen und deshalb für empfindlicher gehalten werden, z. B. das Methylorange. Verfasser stützt seine Behauptung, dafs das Methylorange bei Weitem nicht so empfindlich sei als Lackmus, durch einige Zahlen, nach welchen beim Methylorange zum deutlichen Farbenumschlag in 250 ccm Flüssigkeit 2 bis 3 Tropfen Normalsäure oder 20 bis 30 Tropfen $^1/_{10}$-Säure nothwendig sind, während bei Lackmus in derselben Flüssigkeitsmenge nur 2 bis 3 Tropfen $^1/_{10}$-Säure sofort einen deutlichen Farbenwechsel herbeiführen. Wesentlich ist für die grofse Empfindlichkeit des Lackmus als Indicator, dafs die zu titrirende Flüssigkeit kalt ist, da ein Erhitzen auf 100° die Empfindlichkeit auf die Hälfte und mehr heruntersetzt. Eine vergleichende Untersuchung einiger anderer Indicatoren ergiebt, dafs Phenolphtaleïn in der Kälte dreimal so empfindlich ist wie in der Hitze und Methylorange ungefähr fünfmal. Eine Ursache für dieses fast allen Indicatoren eigenthümliche Verhalten kann

in einer mit der Temperatur zunehmenden Dissociation der Verbindung von Indicator und Alkali oder Säure gefunden werden. Aus Allem giebt sich das Methylorange als der am wenigsten empfindliche Indicator zu erkennen. — II. *Darstellung und Verwendung von reinem Natriumcarbonat als Urmaſs für die Säure- und Alkalimessung.* Das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des reinen Natriumcarbonats dienende, im Handel in sehr reinem Zustande vorkommende Bicarbonat enthält oft neben Alkalichlorid und Sulfat, von denen es durch Waschen mit destillirtem Wasser befreit werden kann, feste, unlösliche Stoffe, die sich bei näherer Untersuchung als aus Eisenoxyden bestehend herausstellen. Auch Verunreinigung durch feine Holzfasern ist nicht selten. Um das Salz von diesen zu befreien, trägt man es, solange Lösung erfolgt, in auf 80° erwärmtes Wasser ein, wobei etwa ein Drittel der gesammten Kohlensäure entweicht. Die Lösung wird heiſs filtrirt und beim Abkühlen scheidet sich ein Salz aus, dem die Formel $Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2H_2O$ zukommt; dasselbe wird auf einem Platinconus abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in einer Platinschale schwach geglüht, wodurch es in reines Carbonat übergeht. Die Operationen werden möglichst in Platin- oder Silbergefäſsen ausgeführt, oder wo dies nicht angängig ist, in Gefäſsen aus Jenaer Apparatenglas. Vor dem Gebrauch wird das Salz nochmals schwach erhitzt und noch warm in das Wägegläschen gebracht. Zum Gebrauch wird die abgewogene Menge Soda in einem 800 g fassenden Kolben aus Jenaer Glas gebracht, mit 300 ccm heiſsen Wassers gelöst, einige Tropfen Lackmuslösung und so viel von der zu bestimmenden Säure zugesetzt, daſs die Flüssigkeit eben zwiebelroth erscheint. Alsdann muſs zur Vertreibung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt und in diesem acht Minuten erhalten werden, was man bei dieser Verdünnung ohne Gefahr der Verdampfung von Salzsäure thun kann. Auch ist die Salzsäure allen anderen Säuren vorzuziehen, weil sie das gröſste Neutralisationsbestreben hat und einen viel schärferen Farbenumschlag bewirkt als die nur halb so starke Schwefelsäure. Nach dem Auskochen wird sofort stark abgekühlt und der Säureüberschuſs zurücktitrirt. Die starke Abkühlung braucht beim Arbeiten mit Normalflüssigkeiten nicht so genau beobachtet zu werden wie bei $^1/_{10}$-Normalflüssigkeiten. Für sehr genaue Messung darf die Temperatur der Meſsflüssigkeiten nicht auſser Acht bleiben, da schon der Unterschied zwischen Sommer- und Wintertemperatur einen Unterschied von 0,2 Proc. im Sodagehalt zur Folge hat. *B.*

B. Reinitzer. Beiträge zur Mafsanalyse[1]. III. *Chlorammonium als Urmafs für die Säure-, Alkali- und Chlormessung.* — Als zweites Urmafs für die Messung von Säure empfiehlt der Verfasser neben der Soda das Chlorammonium, das sich auch für die Bestimmung von Alkali und Chlor eignet und, obwohl es im Handel schon als reines Präparat zu haben ist, sehr leicht im Zustande der gröfsten Reinheit darstellen läfst, in welchem seine Zusammensetzung genau der Formel entspricht. Für die Einstellung einer Säure destillirt man eine abgewogene Menge von Chlorammonium in der bekannten Weise, die noch einmal ausführlich beschrieben wird, mit Kalilauge, fängt das Ammoniak in einer abgemessenen Menge der zu prüfenden Säure auf und titrirt die unverbrauchte Säure mit Alkali zurück. Diese aufserordentlich einfache und schnell ausführbare Methode ist als eine der besten zur Prüfung der Normalsäuren und zur Bestimmung der Ammonsalze zu bezeichnen. Den Uebelstand, dafs bei Gegenwart von Ammonsalzen Lackmus durch Alkali nicht rein blau wird, verringert man dadurch, dafs man die mit Alkali zurück zu titrirende Flüssigkeit möglichst stark abkühlt. Bei der Destillation des Chlorammons ist ein Ueberschufs von Alkali zu vermeiden, da dieses nicht die Zersetzung beschleunigt, sondern verzögert, weil dadurch die Flüssigkeit dickflüssig wird, schwerer siedet und das Ammoniak viel schwieriger entweicht als aus einer dünnflüssigen wässerigen Lösung. Ammonsulfat ist als Urmafs nicht zu verwenden. Die oben beschriebene Methode der Ammoniakbestimmung läfst sich für die Analyse des Gaswassers, der Ammonsalze in Düngemitteln, in der Fabrikation der Ammoniaksoda mit sehr gutem Erfolge anwenden und hat vor anderen den Vorzug gröfster Schnelligkeit, Sicherheit und Einfachheit der Ausführung. Auch zur Einstellung der Normalsilberlösung ist, da Kochsalz oft nicht rein zu erhalten ist, das Chlorammonium zu empfehlen. *B.*

B. Reinitzer. Beiträge zur Mafsanalyse[2]. IV. *Einflufs des Kochens in Glasgefäfsen.* — Da es bei der Titration mit Lackmuslösung, um den Farbenumschlag möglichst genau feststellen zu können, Hauptbedingung ist, dafs die zur Anwendung gelangenden Flüssigkeiten durchaus frei von Kohlensäure sind, so müssen dieselben längere Zeit ausgekocht werden. Hierbei bemerkte der Verfasser, dafs die Ergebnisse seiner Bestimmungen sich sehr stark veränderten, indem, wie besondere Versuche darthun, beim

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 573—577. — [2] Daselbst, S. 577—579.

Kochen eine Auflösung von Alkali aus dem Glase stattfindet, und zwar bei gewöhnlichem Glase so stark, daſs für 300 ccm destillirten Wassers, die 15 Minuten in einem solchen Kolben gekocht wurden, eine Steigerung des Säureverbrauchs zur Neutralisation von 12,74 auf 12,77 ccm und bei erneutem Kochen von 12,80 auf 12,90 ccm $^1/_{10}$-Säure eintrat. Bei vierstündigem Kochen von 700 ccm ergab sich eine Steigerung von 9,53 ccm auf 10,22 ccm und nach abermaligem vierstündigen Kochen auf 10,92 ccm $^1/_{10}$-Säure. Aus diesen Versuchen geht hervor, daſs zum Kochen derartiger Flüssigkeiten auf keinen Fall Kolben aus gewöhnlichem Glase genommen werden dürfen. Das schwer schmelzbare böhmische Glas zeigt eine ungefähr zehnmal so groſse Widerstandsfähigkeit und kann daher, wenn man das Kochen in solchen Gläsern nicht über zehn Minuten ausdehnt, ohne Gefahr benutzt werden. Am günstigsten liegen die Verhältnisse für das Jenaer Glas von Dr. Schott und Genossen; es übertrifft das Kaliglas um das Achtfache und das gewöhnliche Glas um das Achtzigfache in der Widerstandsfähigkeit gegen kochendes Wasser. Es ist daher überall da, wo es sich um die äuſserste Genauigkeit in der Verwendung von $^1/_{10}$-Säure und Alkali handelt, das Kochen nur in Gefäſsen aus diesem Glase vorzunehmen, und unter diesen Bedingungen ergiebt sich eine vollkommene Uebereinstimmung in der Urprüfung von $^1/_{10}$-Normalsäure mit Natriumcarbonat oder Chlorammonium. *B.*

B. Reinitzer. Beiträge zur Maſsanalyse [1]). — Der Verfasser giebt eine Berichtigung einiger Zahlen in seiner ersten Mittheilung, die nur an der Hand derselben verstanden werden kann, es muſs daher an dieser Stelle auf das Original verwiesen werden. *B.*

G. Lunge. Ueber die Anwendung von Lackmus und Methylorange als Indicatoren in der Maſsanalyse [2]). — Verfasser bestätigt die Beobachtungen Reinitzer's [3]), daſs die Indicatoren einen bedeutend schärferen Farbenumschlag zeigen, wenn sie in kalten Lösungen zur Verwendung gelangen, und daſs bei Methylorange sich der Einfluſs der höheren Temperatur viel unangenehmer bemerkbar macht als bei Lackmus. Er bleibt dagegen bei seiner früher ausgesprochenen Behauptung, daſs das Methylorange ein viel bequemerer und theilweise empfindlicherer Indicator sei als Lackmus, wofür auch noch spricht, daſs das Methylorange sich immer mehr Eingang in die Fabrik- und Laboratoriumspraxis verschafft, da alle Bestimmungen in der Kälte ausgeführt werden

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 643. — [2]) Daselbst, S. 733—738. — [3]) JB. f. 1894, S. 2394.

können, und dadurch die ganze Zeit für Auskochen und Abkühlen der Flüssigkeiten, das für Lackmus behufs vollständiger Entfernung der Kohlensäure dringend erforderlich ist, gespart wird. Was die Empfindlichkeit des Methylorange anbetrifft, so spricht nach Verfasser dafür der Umstand, dafs es beim Titriren der fertigen Soda, wo es doch entschieden auf gröfsere Genauigkeit ankommt als bei Betriebsanalysen, die mit Lackmuslösung ausgeführt werden, alleinige Anwendung findet, und es durch Kohlensäure absolut nicht beeinflufst wird. Für Analysen, wie sie in Fabriken ausgeführt werden, ist Methylorange zum mindesten so empfindlich wie Lackmus, weil meistens mit Normal-, höchstens mit $^1/_5$-Normalsäure, aber wohl nie mit $^1/_{10}$-Normalsäure gearbeitet wird und unter diesen Bedingungen das Arbeiten mit Methylorange den Vorzug gröfserer Schnelligkeit hat. Die Anwendung von $^1/_{10}$-Normalsäure zur Sodabestimmung ist auch deshalb unzweckmäfsig, weil man bei gröfseren Mengen von Soda mit einer Bürettenfüllung nicht auskommt und dadurch die Ablesungsfehler gröfser werden. Handelt es sich dagegen um sehr genaue Messungen, z. B. der Alkalinität eines Trinkwassers, so mufs man wohl $^1/_{10}$-Normalsäure anwenden, und dann ist unter sorgfältiger Beobachtung der von Reinitzer gegebenen Vorschriften Lackmuslösung unersetzlich. Um Ablesungsfehler zu vermeiden, empfiehlt Verfasser den Kugelschwimmer an Stelle der Reinitzer'schen Methode, die Bürette aus dem Stativ zu nehmen und mit zwei Fingern oben haltend dieselbe schwebend vor das Auge zu halten, wobei sich die Parallaxe auch nicht mit Sicherheit aufheben läfst. Gegen die von Reinitzer aufgestellte Behauptung, dafs man mit Lackmus die achtfache Genauigkeit erzielt als mit Methylorange, welche an nicht weniger als fünf neue Bedingungen geknüpft ist, führt der Verfasser seine eigenen Versuche aus, die genau unter den von Reinitzer verlangten Bedingungen ausgeführt sind, aus, welchen er nur ein Verhältnifs der Genauigkeiten von 1:2 constatiren kann, solange er mit 250 ccm Flüssigkeit arbeitet. Bei Anwendung von 100 ccm kommt der Unterschied ganz in Wegfall. Was den Einflufs der Beleuchtung auf die Erkennung des Farbenumschlages anbetrifft, so ist Auerlicht neben hellem Tageslicht das beste, auch bei gewöhnlichem Gaslicht sind zum deutlichen Umschlag nicht mehr als zwei Tropfen $^1/_{10}$-Normalsäure nothwendig. Bei Normalsäure ist der Uebergang von Methylorange auch bei gewöhnlichem Gaslicht so deutlich, dafs ihn ein Arbeiter erkennen mufs. Da die Umschläge der Indicatoren durch Gegenwart von Neutralsalzen beeinflufst werden und Reinitzer seine

Versuche nur mit destillirtem Wasser ausgeführt hat, während es in Wirklichkeit sich doch immer um Salzlösungen handelt, hat der Verfasser Titrationen auch unter diesen Verhältnissen angestellt, aus denen hervorgeht, dafs bei Normalsäuren in Sodalösung ein Unterschied in den Resultaten nicht existirt, dafs aber Methylorange in Bezug auf Bequemlichkeit und Schnelligkeit des Arbeitens in nur kalten Lösungen dem Lackmus entschieden vorzuziehen sei. Bei $^1/_5$-Normallösungen ist es unter Umständen fraglich und bei $^1/_{10}$-Normallösungen ist das Arbeiten mit Lackmuslösung bei der von Reinitzer vorgeschriebenen Art der Titrirung dem Methylorange in Bezug auf Schärfe des Farbenwechsels unbedingt vorzuziehen. *B.*

A. Bornträger. Saures weinsteinsaures Kalium als Urtitersubstanz[1]). — Der Verfasser theilt mit, dafs das von H. Bornträger vorgeschlagene saure weinsteinsaure Kali als Urtitersubstanz für Alkalilaugen, sowie die Benutzung des Salzes zur Darstellung von Normallauge und die vom Verfasser vorgeschlagene[2]) Reinigung des Salzes von der Versammlung von Directoren italienischer landwirthschaftlicher Versuchsstationen auf Antrag von M. Zecchini angenommen worden ist[3]). *B.*

A. Bornträger. „Nochmals über die Anwendung des Weinsteins für die Stellung der Normallaugen[4]).“ — Die Bedenken von Parsons[5]) und Salzer[6]) gegen die vom Verfasser vorgeschlagene Anwendung von Weinstein zur Stellung der Normallaugen wegen der zu schwierigen Reindarstellung des Salzes sucht der Verfasser durch erneute Versuche zu überwinden, aus denen hervorgeht, dafs das von ihm im Handel erhaltene, als rein bezeichnete Präparat bereits den zu obiger Anwendung genügenden Grad von Reinheit besitzt, und dafs eine nochmalige Behandlung mit verdünnter Salzsäure und darauf folgende Umkrystallisation aus Wasser ein chemisch völlig reines Bitartrat liefert, in dem auch Spuren von Chlor, Schwefelsäure, Calcium u. s. w. vollkommen fehlen. Der Verfasser bleibt daher bei seinem Vorschlage und zieht das saure weinsaure Kalium zur Einstellung von Normallaugen allen anderen vorgeschlagenen Substanzen vor. *B.*

Max Gröger. Darstellung von reinem Kaliumjodat zur Titerstellung[7]). — Da bei der Darstellung von Kaliumjodat mittelst Kaliumpermanganat und Jodkalium das dem gebildeten Jodat

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 713—714. — [2]) JB. f. 1892, S. 2490. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 25, 240. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 54. — [5]) JB. f. 1893, S. 2047. — [6]) JB. f. 1893, S. 2046. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 13.

hartnäckig anhaftende Alkali nur mühsam durch sechs- bis siebenmaliges Umkrystallisiren entfernt werden kann und dadurch die Ausbeute an reinem Salz stark herabgesetzt wird, schlägt Verfasser vor, zu der alkalischen Lösung des Jodats bis zur deutlich sauren Reaction Essigsäure zuzusetzen, einzudampfen und die Krystalle mehrmals mit starkem reinen Alkohol auszuwaschen. Das leicht in Alkohol lösliche essigsaure Kalium kann so vollständig entfernt werden und man erhält das Jodat in einer Ausbeute von 90 bis 95 Proc. der theoretischen. *Fg.*

C. Meineke. Unterschwefligsaures Natron als Urmafs der Jodometrie[1]). — Um das von Fleischer als Urmafs für die Jodometrie vorgeschlagene krystallisirte, unterschwefligsaure Natron, welches im Handel zwar frei von fremden Salzen, jedoch äufserst hygroskopisch ist, deshalb stets mehr Wasser enthält, als seiner Formel entspricht, und direct wohl kaum als Urmafs verwendet werden kann, für jodometrische Zwecke brauchbar zu machen, verfährt Verfasser nach drei Methoden: 1. Indem er das fein zerriebene Salz bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliefspapier trocknete, wobei jedoch zu befürchten war, dafs durch den Sauerstoff und Kohlensäure der Luft eine Zersetzung eintreten würde. 2. Durch Zerreiben des Salzes mit Alkohol und Aether-Alkohol, wobei der Alkohol einerseits entwässern, andererseits das Salz ausscheiden, drittens beim Absaugen und Trocknen durch die Verdunstungskälte conservirend auf das Salz einwirken sollte. 3. Durch Krystallisation des Salzes aus einer concentrirten wässerigen Lösung vermittelst starken Alkohols. Die mit den drei Producten ausgeführten Bestimmungen führten zu dem Schlufs, dafs die erste und dritte Methode kein Product liefert, welches zu jodometrischer Titerstellung geeignet ist, indem theils das Salz immer noch nicht genügend frei ist von anhaftendem Wasser, theils durch die Manipulation eine Zersetzung erlitten hat. Die zweite Methode, das Salz mit Alkohol und Alkohol-Aether zu verreiben, liefert dagegen ein Product, welches der chemischen Formel entspricht und aufserdem in dieser reinen Form aufserordentlich haltbar ist und nicht hygroskopisch, wie aus einer Reihe von Bestimmungen, die sich über einen Zeitraum von fünf Jahren erstrecken, unzweideutig hervorgeht. Die Brauchbarkeit des Salzes als Urmafs beruht lediglich auf der Reinheit, mit der es im Handel vorkommt. Bezüglich der Prüfung auf Schwefelsäure erinnert Verfasser daran, dafs dieselbe erst nach erfolgter

[1]) Chemikerzeit. 18, 33—34.

Oxydation durch Jod vorgenommen werden darf, da kohlensaures und schwefelsaures Baryum nach den Untersuchungen von Fresenius[1]) und Salzer[2]) in Thiosulfatlösungen löslich sind. Es kann aber auch ein nicht vollständig reines Präparat als Urmafs dienen, nachdem der jodometrische Werth einmal bestimmt ist. *B.*

C. Meineke. Studien über die Jodstärkereaction[3]). — Verfasser wendet sich gegen die Anschauung von Mylius[4]), nach welcher, da die Jodstärkereaction erst bei Gegenwart von Jodkalium in ihrer vollen Stärke auftritt, Jodkalium bezw. Jodwasserstoff constituirende Bestandtheile der Jodstärke seien, auf Grund von Analysen, die mit der von Mylius aufgestellten Formel der Jodstärke nicht in Einklang zu bringen sind. Nach Verfasser hat auf die Bildung der Jodstärke nicht nur Jodkalium einen befördernden Einflufs, sondern gleich diesem noch sehr viele, ja fast alle anorganischen Salze, sehr wenige dagegen auch einen hindernden. Aus 19 Versuchsreihen, in welchen die Jodstärkereaction bei Gegenwart wechselnder Mengen verschiedener Salze ausgeführt und das Empfindlichkeitsmaximum bestimmt wird, geht hervor, dafs jedes Salz die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction bis zu einer ihm eigenthümlichen Grenze zu beeinflussen vermag, und dafs von jedem Salz verschiedene Mengen erforderlich sind, um das Maximum seines Einflusses auf die Reaction auszuüben, indem die Jodide und die Kalium- mehr als die Natriumverbindung bei den geringsten vorhandenen Mengen ein Maximum der Empfindlichkeit bewirken. Von Chloriden müssen gröfsere Mengen vorhanden sein als von den Jodiden, um das Maximum zu erreichen; dieses ist geringer als bei den Jodiden, und auch hier wirken die Kaliumsalze stärker als die Natriumsalze. Von Sulfaten müssen noch gröfsere Mengen vorhanden sein, doch ist der Einflufs stärker als bei den Chloriden. Das Magnesiumsalz übt hier den stärksten Einflufs aus. Durchaus umgekehrt verhalten sich die Borate und hier das Natriumsalz stärker als das Kaliumsalz; sie verzögern die Reaction und zwar besonders, wenn sie in geringeren Mengen vorhanden sind. Auch bei Gegenwart von Jodkalium setzen geringe Mengen von Natriumbiborat die Empfindlichkeit der Reaction herunter. Nicht anders wirken gröfsere Mengen Kaliumsulfat und einiger anderer Salze bei Gegenwart von viel Jodkalium. Bei diesen Reactionen wurde kein blaues, sondern ein rothes Product erhalten, was Verfasser durch eine theilweise Umwandlung der

---

[1]) JB. f. 1891, S. 2386. — [2]) JB. f. 1892, S. 2488. — [3]) Chemikerzeit. 18, 157—160. — [4]) JB. f. 1887, S. 2263.

Stärke in eine weniger empfindliche Modification oder in Dextrine erklärt, welche durch diese Salze, zu denen auch Chlorcalcium gehört, bewirkt wird. *B.*

L. Payne. Eine Correction [1]). — Verfasser berichtigt einige Fehler seiner im September 1892 [2]) erschienenen Veröffentlichung „A method for the preparation of a standard jodine solution", in welcher er $Fe_2 = 128$ statt $= 112$ angenommen hat, wodurch die ganze Berechnung fehlerhaft geworden ist. Die Beziehung zwischen dem Eisen- und Schwefelwerth des Permanganats ist 112 : 32 oder 7 : 2 anstatt 8 : 2. Es folgt die Umrechnung und Richtigstellung der Jod- und Permanganatlösung auf Grund der richtigen Zahlen. Die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$K_2Mn_2O_8 + 10FeO + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2O_3 + 3H_2O,$$
$$K_2Mn_2O_8 + 10KJ + 8H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10J + 4H_2O,$$
$$5H_2S + 10J = 10HJ + 5S,$$

woraus folgt:

$$K_2Mn_2O_8 = 10Fe = 10J = 5S \quad \text{oder} \quad 2Fe = S.$$ *B.*

J. Knobloch. Eine Reihe mafsanalytischer Methoden [3]). — Bei einer Untersuchung des Verfassers über Fluoride fand derselbe, dafs Eisenchlorid sich mit Fluorkalium vollständig zu Eisenfluorid und Chlorkalium umsetzt, dafs sich wie Eisenchlorid fast alle Oxydsalze des Eisens verhalten, dafs das Eisen im Fluorid nicht durch Rhodankalium, Salicylsäure, Essigsäure, Antipyrin nachzuweisen, und dafs aus Jodiden durch dasselbe kein Jod frei gemacht wird. Auf diese Eigenschaften basirt Verfasser eine Methode zur mafsanalytischen Bestimmung des Fluors, dann verschiedene Restmethoden zur Bestimmung derjenigen Metalle, die in Wasser unlösliche Fluoride bilden. Es dienen hierzu eine $^1/_{10}$-normale Kaliumfluoridlösung aus durch Glühen vollständig entwässertem Salz; eine $^1/_{60}$-normale Eisenchloridlösung und eine $^1/_{30}$-normale Natriumthiosulfatlösung, aufserdem eine Jodzinklösung oder an Stelle derselben eine jodfreie Jodkaliumlösung. 1. Bestimmung des Fluors in löslichen Fluoriden. Die salzsäurehaltige Lösung wird mit überschüssiger Eisenchloridlösung und Jodzinklösung versetzt und das ausgeschiedene Jod nach einer halben Stunde bei 35 bis 40° zurücktitrirt. 1 ccm verbrauchter Eisenchloridlösung entspricht 1,9 mg Fluor. 2. Bestimmung des Calciums in seinen Salzen. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird mit überschüssigem $^1/_{10}$-Normalkaliumfluorid und ebenso viel

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 112—113. — [2]) JB. f. 1892, S. 2488. — [3]) Pharm. Zeitg. 39, 558—559.

$^1/_{60}$-Normaleisenchlorid versetzt, dazu genügend Zinkjodid. Man läſst eine halbe Stunde bei 35 bis 40° stehen und titrirt das Jod durch Thiosulfat, 1 ccm = 2 mg Ca. Störend wirken bei der Bestimmung: Eisenoxyd-, Blei-, Strontium- und Aluminiumsalze, die entweder ausgefällt werden oder wie Eisenoxydsalze besonders bestimmt und auf Eisenchlorid verrechnet werden müssen. Verfasser empfiehlt die Methode (3) zur Bestimmung des Kalkes in Trinkwasser. Man verfährt hierzu, indem man 50 ccm desselben mit gleichen Mengen überschüssiger Fluorkalium- und Eisenchloridlösung versetzt, Zinkjodid hinzufügt und nach einer halben Stunde zurücktitrirt. Den bleibenden Kalkgehalt bestimmt man in derselben Weise, nachdem man das Wasser längere Zeit ausgekocht hat. 4. Die Bestimmung des Strontians geschieht wie die des Calciums. 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht 4,365 mg Strontium. 5. Auch eine Methode zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure begründet Verfasser auf diesem Verhalten des Fluors; doch ist hier die Methode von Soltsien bequemer. 6. Die Bestimmung des Baryums geschieht ebenfalls nach der Soltsien'schen Methode, indem die Lösung des Salzes unter Anwendung von Methylorange durch 1 proc. Kalilauge fast neutralisirt und dann unter Anwendung von Hämatoxylin durch $^1/_{30}$-normale Kaliumchromatlösung bis zu Ende titrirt wird. 1 ccm derselben entspricht 4,562 mg Ba. Es müssen alle fremden Metalle bis auf geringe Mengen von Calcium und Alkalien vorher entfernt werden. 7. Die Bestimmung des Aluminiums geschieht in derselben Weise, doch dürfen hierbei keine organischen Säuren vorhanden sein, das Salz ist mit concentrirter Schwefelsäure durch Erwärmen in Sulfat übergeführt worden. 1 ccm $^1/_{30}$-normaler Kaliumchromatlösung = 1,352 mg Al. Verfasser glaubt hiernach, daſs die maſsanalytische Bestimmung der Leichtmetalle auſser Magnesium und Alkalien als gelöst zu betrachten sei. *B.*

Gasanalyse und Gasometrie. — Walter Colquhoun. Analyse durch Messen eines feuchten Gases [1]). — Die Methode der Berechnung des Harnstoffs aus der Menge des aus demselben entwickelten Stickstoffs [2]), nach welcher bei betreffender Temperatur und Druck jeder Cubikcentimeter Stickstoff $^1/_{1000}$ des Harnstoffs entspricht, soll auf alle Untersuchungen angewandt werden, bei welchen aus der Menge eines feuchten Gases die Procente der Substanz berechnet werden sollen, aus welcher das Gas entwickelt wurde. Es wird eine Formel, wie sie l. c. für den Harnstoff

[1]) Chem. News 70, 175—176. — [2]) JB. f. 1893, S. 2213.

ausgeführt wurde, auch für einige andere Fälle entwickelt und zur leichteren Berechnung eine Tabelle für die Veränderung des Gasvolumens durch Temperatur und Druck beigefügt. *B.*

W. Mac-Farlone und P. Caldwell. Ueber einen Apparat zur Gasanalyse [1]). — Der Apparat besteht aus einer Hempel-schen Absorptionspipette mit horizontalen Cylindern, in welche das Gas von unten eintritt, so dafs es die Absorptionsflüssigkeit durchstreichen mufs; auch wird die Absorption dadurch erleichtert, dafs der Apparat in schaukelnde Bewegung versetzt werden kann. Aus einem mit Kühler umgebenen Mefsrohr mit Niveaugefäfs tritt das Gas durch einen Greiner'schen Hahn in die Pipette ein, nachdem die Zuleitungsröhren vorher mit Flüssigkeit gefüllt sind. Dann wird der Apparat mehrere Male geschaukelt und, nachdem die Absorption beendet ist, die Pipette so schräg gestellt, dafs der Rest des Gases, ohne Flüssigkeit mitzureifsen, wieder in das Mefsrohr hineingesogen werden kann. Sind mehrere Gase zu absorbiren, so wiederholt sich jetzt dieselbe Manipulation mit einer mit anderer Absorptionsflüssigkeit beschickten Pipette. *B.*

C. Kippenberger. Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke [2]). — Für Gasgemische, bei denen eine Trennung in die Bestandtheile nach den gebräuchlichen gasanalytischen Methoden nicht wohl möglich war, benutzte der Verfasser einen Apparat aus zwei Röhren, die so mit einander verbunden waren, dafs eine Gasleitungsröhre vom Boden des ersten in $^1/_{10}$ ccm getheilten Gefäfses in diesem aufsteigend im oberen Verschlufs der zweiten in $^1/_{10}$ ccm getheilten Röhre endigte. Der Eintritt des zu messenden Gases oder Gasgemisches erfolgt durch eine andere Gasleitungsröhre, die bis auf den Boden des ersten Gefäfses reicht. Handelt es sich um Trennung zweier Gase, von denen eines durch ein Lösungsmittel absorbirt werden kann, so füllt man mit Hülfe eines Handgebläses die erste Röhre aus einer Woolf'schen Flasche mit der Absorptionsflüssigkeit. Das nun eintretende Gas durchstreicht nun die ganze Höhe der Flüssigkeitssäule, wird hierbei von dem zu absorbirenden Bestandtheil befreit und drängt einen seinem Volumen entsprechenden Theil der Flüssigkeit in das zweite Mefsrohr, wo das Volumen abgelesen werden kann. Die Gasleitungsröhren sind so zu bemessen, dafs sie gleichen Rauminhalt haben. Erfolgt der Eintritt des Gases zu stürmisch, so ist das Volumen nachher leicht etwas zu grofs. Der Ausgleich

---

[1]) Stahl und Eisen **14**, 83; Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Institute 1892, S. 36. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 517.

erfolgt durch ein drittes Mefsrohr, das man an Stelle des zweiten in geeigneter Weise mit dem ersten verbindet. Die Reduction der Gasvolume auf den Normalzustand erfolgt in bekannter Weise. Die Temperatur hält man während des ganzen Versuches durch Einstellen des ganzen Apparates in Wasser constant. Der Apparat wurde bei Stickstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Schwefelwasserstoffbestimmungen mit gutem Resultat angewandt; auch bei qualitativen Untersuchungen zur Aufnahme und Probenahme eines Gases. *B.*

C. Kippenberger. Ein einfacher Apparat für gasanalytische Zwecke [1]. — Der Verfasser giebt einige weitere Anwendungen des von ihm [2]) vorgeschlagenen Apparates. Er benutzt denselben auch bei quantitativen Bestimmungen, bei denen das entwickelte Gas oder ein diesem gleich grofses Volumen eines Gasgemisches direct gemessen werden mufs, zum Beispiel bei der Bestimmung des Braunsteins oder Chlorkalkes durch Wasserstoffsuperoxyd. Zu diesem Behufe wird der ganze Apparat, wie es oben angegeben, mit Sperrflüssigkeit gefüllt, dann mittelst eines Hahnes, der am oberen Ende des ersten Gefäfses angebracht ist, mit dem Gasentwickelungsgefäfs in Verbindung gebracht. Das eintretende Gas verdrängt nun ein bestimmtes Volumen der Sperrflüssigkeit in das zweite Mefsrohr. Durch Oeffnen der ersten Gasleitungsröhre des Apparates wird das Gas unter Atmosphärendruck gebracht. Das verdrängte Flüssigkeitsvolumen giebt das Volumen des Gases an, das wie üblich corrigirt wird. Es ist hierbei nicht nöthig, das Gefäfs mit Wasser von bestimmter Temperatur zu umgeben, es genügt die Beobachtung der Temperatur der umgebenden Luft. Am geeignetsten ist Quecksilber als Sperrflüssigkeit; doch verursachen andere Flüssigkeiten durch Adhäsion an den Gefäfswänden und damit langsamerem Zusammenfliefsen keine bemerkenswerthe Abweichung in den Ablesungen. *B.*

G. G. Pond. Ueber einen Apparat zur raschen Bestimmung von brennbaren Gasen [3]. — Verfasser berichtet über einen Apparat, der von dem Ingenieur Shaw in Philadelphia angegeben worden ist, und welcher dazu dienen soll, die Luft in den Bergwerken sehr schnell auf das Vorhandensein explosiver Gase zu prüfen. Derselbe besteht aus zwei Pumpen, von denen die gröfsere feststeht und bei constantem Hub des Kolbens immer dasselbe Volumen pumpt. Die kleinere Pumpe ist beweglich und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 714—715. — [2]) Vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. 27, 692—696; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 251—252.

kann auf einer graduirten Scala so eingestellt werden, dafs sie jede beliebige Procentmenge saugen und drücken kann. Die gröfsere Pumpe saugt gewöhnlich Luft an, entweder reine oder ein Gemenge von Luft und mehr oder weniger eines brennbaren Gases. Die kleinere pumpt stets Gas, als Wasserstoff, Leuchtgas, Methan und dient als normales Mafs. Man kann nun den Apparat so einstellen, dafs er Mischungen der Gase von beliebigem Procentgehalt auf 100 Proc. fertiger Mischung bezogen liefert. Für diese Angaben mufs die Graduirung für die kleinere Pumpe so beschaffen sein, dafs, wenn P der Inhalt der grofsen, p der Inhalt der kleinen Pumpe ist, für n Procent $p = \frac{P.n}{100 - n}$ ist. Für 5 Proc. ist demnach, wenn $P = 800$ ccm ist, $p = \frac{800.5}{95} = 42{,}1$ ccm, für 20 Proc. = 200 ccm. Der Apparat functionirt genau entsprechend den Gleichungen. Durch Drehen einer Kurbel passiren die Gase ein automatisches Ventil und eine Mischungsvorrichtung und gelangen dann entweder in einen Probircylinder oder in einen Explosionscylinder. In letzterem werden sie, falls das Gemenge explosiv ist, durch eine Flamme entzündet und setzen dann einen Stempel in Bewegung, der gegen eine Signalglocke stöfst. Bei Leuchtgas und Luft liegt die Grenze der Explosionsfähigkeit bei 8 Proc. Eine solche Mischung der Gase wird als normal bezeichnet. Handelt es sich nun um die Untersuchung der Explosivität von Grubenluft, so wird dieselbe in Gummibeuteln aufgefangen und im Laboratorium mit der gröfseren Luftpumpe in Verbindung gebracht, während die Leuchtgaspumpe auf 7,9 Proc. eingestellt wird. Die erfolgende Explosion ist dann nicht dem Leuchtgase zuzuschreiben, denn dieses explodirt unter 8 Proc. nicht, sondern dem zu untersuchenden Gase. Liegt die Grenze der Explosivität dieses Gemenges bei 5,3 Proc., so enthält die Grubenluft 8,0 — 5,3 = 2,7 Proc. Gas. Ist eine Probe zu stark gashaltig, um direct explodirt zu werden, so versucht man erst im offenen Probircylinder und läfst dann im Mischungsapparat eine Verdünnung auf $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ eintreten, bestimmt dann die verdünnte Mischung und rechnet das Resultat um. Der Apparat kann dazu benutzt werden, jede beliebige Mischung von Gasen genau herzustellen, der Fehler beträgt nur $^1/_{10}$ Proc. Dieser Umstand ist wichtig zur Bestimmung der Explosionsgrenze von Gasgemengen und für die exacte Prüfung der Davy'schen Sicherheitslampe. Der Apparat wird in Philadelphia hergestellt und kann durch Max Kaehler und Martini bezogen werden. *B.*

H. Petrzilka. Wechselhahn für Apparate zur Gasanalyse, besonders für den Orsat'schen Apparat [1]). — Der Dreiweghahn und die übrigen Glashähne des Orsat'schen Apparates sind durch einen Hahn mit Deltabohrung ersetzt, welcher gestattet, die Gasmefsröhre mit jedem Absorptionsrohr herzustellen, derart, dafs stets nur eine Verbindung vorhanden sein kann, während die übrigen abgesperrt sind. Die Stellung des Hahnes wird durch die Richtung des Griffes angezeigt. Die Deltabohrung kann auch durch eine eingeschliffene Rinne oder dem Zweck entsprechend durch vier Bohrungen ersetzt sein. Das Füllen der Bürette mit Gas erfolgt mit Hülfe eines Gummiaspirators, der an der Bürette angebracht ist. Durch diese Einrichtungen wird das Arbeiten mit dem Apparat sehr vereinfacht. Der Apparat ist durch Ehrhardt und Metzger in Darmstadt zu beziehen. *B.*

A. Lidow. Eine Gaspipette einfacher Construction [2]). — Dieselbe besteht aus einem ca. 150 ccm fassenden Trichter, dessen Rohr etwas oberhalb der Ansatzstelle zu einer Kugel aufgeblasen ist und in einer Capillaren mit Marke, Kautschukschlauch und Quetschhahn endigt. Dieser Trichter steht umgekehrt in einer nicht viel gröfseren Glasschale mit der Absorptionsflüssigkeit, ist durch einen Metallring beschwert und inwendig zur Vergröfserung der absorbirenden Oberfläche mit Glaswolle oder langfaserigem Asbest gefüllt. Zum besseren Eintritt der Absorptionsflüssigkeit in den Trichter ist dessen Rand eingekerbt. Die Absorptionsflüssigkeit selbst ist durch eine Oelschicht von der Luft abgeschlossen. Nachdem aus einer Bürette das gemessene Gas durch die Capillare in den Trichter eingeführt ist, wird durch Heben und Senken desselben die Absorption beschleunigt. Die Einrichtung gestattet auch, die Absorption bei bestimmter Temperatur vorzunehmen, indem der Apparat auf ein Wasserbad gestellt werden kann. *B.*

G. Lunge. Universal-Gasvolumeter [3]). — Verfasser giebt eine ausführliche Beschreibung seines bereits früher besprochenen Gasvolumeters [4]), einiger Verbesserungen [5]), die im Laufe der Zeit angebracht worden sind, und der Bestimmungen, die mit demselben ausgeführt werden können. Der Apparat wird benutzt I. zur Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Permanganat, Ammoniak, Harnstoff und Wasserstoffsuperoxyd [6]), II. zur Bestimmung der

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 448. — [2]) Chem. Centr. 65, I, 1105. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 625—650. — [4]) JB. f. 1890, S. 2605; f. 1891, S. 2585. — [5]) JB. f. 1892, S. 2639. — [6]) JB. f. 1890, S. 2444.

Kohlensäure [1]), III. zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl [2]), IV. zur Bestimmung der Dampfdichte [3]), V. zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen [4]), über die alle in dieser Zeitschrift schon berichtet worden ist. *B.*

G. Bodländer. Das Gasbaroskop, ein neuer Apparat zur Gewichtsbestimmung von Gasen [5]). — Während früher zur Messung von Gasmengen die Bestimmung von Volumen, Temperatur, Druck und Feuchtigkeitsgehalt nothwendig war, ermöglicht der vorliegende Apparat aus dem Druck eines Gases direct die Gewichtsmenge derselben abzulesen, indem man das Gas ein bei gegebener Temperatur constantes Volumen einnehmen läfst. Ist V das Volumen eines Gases vom Molekulargewicht M bei t^0 und b mm Druck, so beträgt das Gewicht desselben G unter Berücksichtigung der Temperaturcorrection des Quecksilbers

$$G = \frac{V.b.273.0,0446725.M}{(1+0,0001614\,t).760.(273+t)}\ \text{mg.}$$

Richtet man es nun ein, dafs durch Ausdehnung oder Compression für das zu messende Gas immer

$$V = \frac{760\,(1+0,0001614\,t)\,(273+t)}{273.0,0446725}$$

wird, so geht die obige Gleichung für G über in

$$G = \frac{b.M}{100}\ \text{mg,}$$

aus welcher hervorgeht, dafs unter den gegebenen Bedingungen nur eine Ablesung des Druckes zur Bestimmung der Gewichtsmenge eines Gases erforderlich ist. Der Apparat, in dem die Bestimmung des Werthes für b obiger Gleichung ausgeführt wird, besteht aus einem kugelförmigen Gefäfs mit einem unteren Rohransatz, welcher mit einer Theilung von 0 bis 30° derart versehen ist, dafs bei 0 der Inhalt von Kugel und Rohr dem oben berechneten Volumen des Gases bei 0°, bei 15 dem Volumen von 15° u. s. w. entspricht. Jeder Theil ist aufserdem noch in fünf Unterabtheilungen getheilt. Die Kugel ist oben durch einen horizontalen Dreiweghahn, der die Verbindung mit zwei aufgesetzten Capillaren ermöglicht, verschlossen. Die Mefsröhre ist durch einen langen Kautschukschlauch mit einer zweiten Kugel, die nach oben gerichtet eine Glasröhre trägt, verbunden, die an

[1]) JB. f. 1891, S. 2456. — [2]) Daselbst, S. 2459. — [3]) Daselbst, S. 116. — [4]) JB. f. 1890, S. 2468. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 425.

einer in Millimeter getheilten Messingscala vorbeigeführt werden kann. Behufs Messung eines Gases füllt man den Apparat mit Quecksilber, so dafs die erste Kugel, der Kautschukschlauch und ein Theil der zweiten Kugel vollständig ausgefüllt sind. Läfst man nun durch eine der Capillaren das zu messende Gas in die Kugel eintreten, und sperrt dann ab, so kann man durch Heben oder Senken der zweiten Kugel das Gas auf die der betreffenden Temperatur entsprechende Marke des Mefsrohres bringen. Man liest nun die Stellung des Quecksilbers vor der Messingscala genau event. mit Kathetometer oder Fernrohr mit Nonius ab. Dann drückt man das Gas aus der ersten Kugel hinaus, verschliefst wieder und bringt durch Senken der zweiten Kugel das Quecksilber wieder auf die der Temperatur entsprechende Stellung im Mefsrohr. Die erste Kugel wird dadurch evacuirt. Die Stellung des Quecksilbers vor der Messingscala ist nunmehr eine andere und wird ebenfalls genau abgelesen. Die Differenz beider Stellungen des Quecksilbers giebt dann den Druck des zu bestimmenden Gases, welcher, mit dem Molekulargewicht des Gases multiplicirt, das Gewicht desselben, mit dem Aequivalentgewicht der angewandten Substanz multiplicirt, das Gewicht der letzteren ergiebt. Als Nebenapparate dienen noch ein genaues Thermometer und aufserdem ein mit Wasser gefülltes Manometer, das zwischen dem Entwickelungsgefäfs und der Einführungscapillaren eingeschaltet wird, um zu verhindern, dafs bereits vor den Ablesungen ein Mehr- oder Minderdruck im Apparate herrscht. Das Gasbaroskop kann mit Vortheil überall da angewandt werden, wo als Reactionsproducte Gase auftreten, deren Gewicht festgestellt werden mufs; z. B. bei der Bestimmung von Stickstoffverbindungen an Stelle des Nitrometers, zur Bestimmung von Kohlensäure in Carbonaten, bei der Werthbestimmung von Chlorkalk, Braunstein, Weldonschlamm, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd. Ferner auch zur Bestimmung von Kohlenstoff und Mangan im Roheisen. Auch bei der Untersuchung von Gasgemengen als Ersatz für die oft umständlichen gasanalytischen Methoden. Endlich auch als Luftpumpe. Der Apparat ist durch die Firma Dr. H. Geifsler Nachfolger Franz Müller in Bonn zu beziehen. *B.*

G. Bodländer. Das Gasbaroskop und dessen Anwendung für die Stickstoffbestimmung nach Dumas und für die Bestimmung der Dampfdichte nach V. Meyer [1]). — Verfasser giebt eine

[1]) Ber. 27, 2263—2269.

Beschreibung seines Gasbaroskops, siehe auch JB. f. 1894, S. 2409 und eine Uebersicht über die Bestimmungen, die mit Hülfe desselben ausgeführt werden können. Er geht dann dazu über, die Verwendung des Gasbaroskops für Stickstoff- und Dampfdichtebestimmungen zu zeigen. Im ersteren Falle dient das Gasbaroskop zunächst als Luftpumpe, indem man das Verbrennungsrohr durch die eine Capillare mit der Baroskopkugel verbindet und durch Senken des Niveaugefäfses auspumpt. Während dieser Operation wird das Kupfer des Verbrennungsrohres schwach erwärmt, um anhaftenden Wasserstoff auszutreiben. Um die letzten Reste von Luft aus dem Apparat zu entfernen, entwickelt man etwas Kohlensäure und pumpt wieder aus. Ist dann noch die zweite Capillare der Baroskopkugel mit einer Hempel'schen Absorptionspipette für Kohlensäure verbunden, so wird wie gewöhnlich verbrannt und die letzten Reste Stickstoff durch Kohlensäure aus dem Rohre ausgetrieben und in dem Baroskop aufgefangen. Das Gasgemenge wird alsdann in der Gaspipette von Kohlensäure befreit, der übrig gebliebene Stickstoff in das Baroskop zurück gebracht, auf Zimmertemperatur eingestellt und der Druck abgelesen. Es ergiebt sich dann durch einfache Multiplication der Druckdifferenz mit $^1/_{100}$ des Molekulargewichts des Stickstoffs sein Gewicht in Milligramm, oder durch Multiplication mit $^1/_{100}$ der einem Molekül Gas äquivalenten Menge des Körpers, aus dem das Gas entstanden ist, das Gewicht dieses Körpers. Auch kann man die obere und untere Grenze der anzuwendenden Substanzmenge bestimmen. Die Methode lieferte sehr gute Resultate. Bei Bestimmung der Dampfdichte bei gewöhnlichem Druck bringt man zwischen das Gasentwickelungsrohr des V. Meyer'schen Dampfdichteapparates und der einen Capillare der Baroskopkugel ein mit Wasser gefülltes offenes Manometer. Man bringt so viel Quecksilber in die Kugel, wie das Volumen des Gases voraussichtlich beträgt, verbindet die Kugel mit dem Dampfdichteapparat, und schliefst die Verbindung mit dem Manometer, sobald dieses seinen Stand nicht mehr ändert. Dann bestimmt man den Druck des in der Kugel abgeschlossenen Gases bei Zimmertemperatur und läfst die zu untersuchende Substanz in die Birne fallen. Nach Beendigung der Verdampfung bringt man das Niveaugefäfs auf die gleiche Höhe mit dem Quecksilber in der Kugel und öffnet vorsichtig das Manometer. Dann senkt man das Niveaugefäfs, bis das Quecksilber entsprechend der Temperatur einsteht. Es zeigt dann die Differenz der Quecksilberstände den Druck der verdampften Substanz, wenn der Dampf bei Zimmertemperatur auf das dieser

entsprechende Volumen gebracht würde. Es ist also $\frac{b \cdot M}{100} = G$ mg oder $M = \frac{G \cdot 100}{b}$. Die angeführten Beispiele zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung der Resultate mit der Theorie. Für Verdampfung bei vermindertem Druck füllt man das zwischen Gasentwickelungsapparat und Baroskop eingeschaltete Manometer zur Hälfte mit Quecksilber, liest den Minderdruck in Millimetern an einer Scala des Manometers ab, die bei Atmosphärendruck 0 zeigt, nachdem man die Baroskopkugel mit Quecksilber gefüllt und durch Senken des Niveaugefäfses den beabsichtigten Minderdruck im Apparat hergestellt hat. Es mufs dann in der Baroskopkugel noch mindestens so viel Quecksilber enthalten sein, als dem zu erwartenden Gasvolumen entspricht. Hat man nun das in der Kugel durch den Hahn abgesperrte unter vermindertem Druck stehende Luftvolumen, nachdem es Zimmertemperatur angenommen hat, auf den dieser Temperatur entsprechenden Raum gebracht, so macht man die erste Ablesung, die zum Manometerstand addirt wird. Vergast man nun die zu bestimmende Substanz, so ändert sich der Manometerstand, man kann ihn aber nach Herstellung der Verbindung mit der Baroskopkugel wieder auf den früheren Stand bringen. Ist dies geschehen, so dreht man den Hahn so, dafs die Kugel gegen den Entwickelungsapparat abgeschlossen ist, bringt das abgeschlossene Gasvolumen auf den der Temperatur entsprechenden Raum und liest den Stand des Niveaugefäfses ab. Man hat so in der Differenz der beiden Ablesungen den Druck b, welcher, in das 100 fache der angewandten Substanzmenge dividirt, das Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz ergiebt. Auch hier zeigen die Resultate des Versuchs volle Uebereinstimmung mit den von der Theorie verlangten Werthen. *B.*

M. Benoit. Ueber die Anwendung des Calcimeters von Mohr für die Bestimmung der Carbonate in der Pharmacie[1]). — Von den Apparaten, welche zur Bestimmung der Carbonate dienen, indem durch diese das aus denselben entwickelte Gas oder die von letzterem verdrängte Menge Wasser gemessen wird, glaubt Verfasser einem der letzteren vor den anderen den Vorzug geben zu müssen, und zwar dem Apparat von Mohr, weil bei demselben keine Correction der Temperatur nothwendig, derselbe einfach in seiner Form und in der Handhabung und genau in seiner Thätigkeit sei, weshalb er auch für die Bestimmung der Kohlensäure

[1]) J. Pharm. Chim. 30, 247—249.

in den Carbonaten, die in Apotheken zur Verwendung gelangen, zu empfehlen sei. Es folgt dann eine Tabelle derartiger Carbonate, ihrer Formeln, der chemischen Aequivalente und der Anzahl Cubikcentimeter Kohlensäure, die pro Gramm der betreffenden Substanzen entwickelt werden. *B.*

A. C. Christomanos. Ueber einen neuen Kohlensäurebestimmungsapparat [1]. — Der vom Verfasser angegebene Apparat beruht auf Bunsen's Princip. Das Entwickelungsgefäfs hat die Form eines Erlenmeyer'schen Kolbens, die Verschlüsse des Säuregefäfses und Chlorcalciumrohres sind Glashähne, zwischen Säuregefäfs und Entwickelungsgefäfs ist ebenfalls ein Glashahn zur besseren Regulirung des Säurezuflusses angebracht und das Chlorcalciumrohr ist durch eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Absorptionsröhre von 16 mm Durchmesser ersetzt, über welcher eine Kugel von demselben Rauminhalt wie die Absorptionsröhre angebracht ist, um ein Zurücksteigen der Schwefelsäure in das Entwickelungsgefäfs zu verhindern. Der Verfasser zieht die Füllung mit Schwefelsäure der mit Chlorcalcium vor, weil man durch Beobachtung der Gasentwickelung den Versuch besser reguliren kann, weil die Füllung des Apparates leichter zu bewerkstelligen ist, und weil mehrmals gebrauchtes, feucht gewordenes Chlorcalcium leicht etwas Kohlensäure zurückhält, was bei Schwefelsäure nicht zu befürchten ist. Ferner können bei Schwefelsäure sehr wohl mehrere Bestimmungen hinter einander ausgeführt werden, während bei Chlorcalcium der oben erwähnte Uebelstand eintritt. Bei der Ausführung einer Bestimmung wiegt man zunächst die Substanz in das Entwickelungsgefäfs ein, setzt die Absorptionsröhre auf und das Salzsäuregefäfs mit 17 proc. Salzsäure und wiegt das Ganze bei geschlossenen Glashähnen. Hat man beide Enden des Apparates mit Chlorcalciumröhren versehen, so öffnet man die beiden äufseren Glashähne ganz und den mittleren nur so weit, dafs unter mäfsiger Gasentwickelung die Zerlegung des Carbonats erfolgt. Ist diese beendigt, so erwärmt man vorsichtig bis zum Sieden und saugt nach erfolgter Abkühlung Luft durch den ganzen Apparat. Eine zweite Wägung bei geschlossenen Hähnen giebt dann das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure. Auch zur Bestimmung des Mangandioxyds im Braunstein kann der Apparat Verwendung finden. *B.*

Sauerstoff, Wasser. — Ivo Novi. Die Methode von Schützenberger-Siegfried zur Bestimmung des beweglichen

[1] Ber. 27, 2748—2751.

Blutsauerstoffs [1]). — Der Verfasser will den durch Bildung von Oxyhämoglobin und dessen Reduction das Blut durchwandernden Sauerstoff beweglichen genannt wissen. Ferner beschreibt er eine Modification des Siegfried'schen Apparates. *v. Lb.*

S. L. Penfield. Ueber einige Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes [2]). — Der Verfasser bestimmt den Wassergehalt von Mineralien, indem er sie in Glühröhrchen erhitzt und das Wasser in eine Substanz der Röhre treibt, deren Gestalt und Lage mit der Substanz natürlich wechseln mufs, und welche dann abgeschmolzen und erst mit Wasser und dann nach sorgfältigem Trocknen ohne Wasser gewogen wird. Durch Beimischungen zu der Substanz hält er, wenn nöthig, andere flüchtige Körper fest, z. B. bei der Wasserbestimmung von Kupfersulfat hält er entweichendes SO_2 durch gebrannten Kalk fest. Mineralien, welche das Wasser sehr energisch festhalten, werden in einem Verbrennungsrohr mit vorgeschaltetem Absorptionsrohr, wie bei der Liebig'schen Elementaranalyse behandelt, wobei jedoch an der Stelle, wo die Substanz sich im Platinschiffchen befindet, das Rohr aufsen und innen durch Platinblech geschützt wird, da seine Temperatur bis auf Weifsgluth gesteigert werden mufs. Der Substanz wird calcinirte Soda beigemischt. Die Resultate sind sehr genau. *v. Lb.*

P. Jannasch und James Locke. Bestimmung des Wassers in hygroskopischen Substanzen [3]). — Der wesentliche Inhalt der Abhandlung ist die Beschreibung eines Apparates, welche ohne Zeichnung nicht wiederzugeben ist. *v. Lb.*

J. Carter Bell. Ueber die Bestimmung der Feuchtigkeit im Holzschliff [4]). — Der Verfasser schlägt vor, die Wasserbestimmung des Holzschliffes bei 100° auszuführen und conventionell einen Procentsatz für den Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur in Abzug zu bringen, weil durch Trocknen bei Zimmertemperatur Zahlen erhalten werden, die zwischen 54,5 und 61,8 schwanken, während bei 100° ziemlich constant 66,77 Proc. erhalten werden. *v. Lb.*

William T. Burgess. Apparat zum Probenehmen von Wasser in einiger Entfernung unter der Oberfläche [5]). — Der Verfasser hat, um in bestimmter Tiefe unter dem Wasserspiegel Proben entnehmen zu können, folgenden Apparat construirt. Ein

[1]) Pflüger's Arch. 56, 289—393; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1010—1111. — [2]) Sill. Am. J. 48, 30—37; Zeitschr. anorg. Chem. 7, 22—32. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 174—175. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 117—118. — [5]) Chem. News 70, 54.

Glasrohr ist an beiden Enden fein ausgezogen und nach dem Erhitzen zugeschmolzen, so dafs es theilweise evacuirt ist. Das längere obere Ende ist an einer Stelle capillar. Das Rohr ist auf einem zweimal rechtwinkelig gebogenen Draht mit Messing befestigt. Der eine Schenkel trägt eine Feder mit einem Hebel, welcher durch einen Ring, der locker auf dem anderen Schenkel sitzt, in der Zwangslage gehalten wird. An dem Ringe ist der Draht zum Einsenken befestigt. Bei einem leichten Ruck wird er von dem Hebel abgezogen, dieser bricht das Ende der Röhre an der Capillare ab, und dieselbe füllt sich mit Wasser. *v. Lb.*

Cruz Gonçalves. Ein neuer Apparat zur Entnahme bacteriologischer Wasserproben aus verschiedenen Tiefen [1]. — Eine Flasche ist auf einer schweren Metallplatte unter einem Querstück zwischen zwei senkrechten Stäben derart eingespannt, dafs sich ihr Stopfen auf Zug an einem Draht wohl lockern, aber nicht vollständig von seinem Sitze entfernen kann. Auf Nachlassen des Zuges soll der Stopfen durch seine eigene Schwere die Flasche wieder verschliefsen. *Kw.*

A. Zega. Senkvorrichtung für bacteriologische Wasserproben [2]. — Der Verfasser hat einen Apparat construirt, bei dem ein Schwimmer die Capillare des zur Probenahme bestimmten Kölbchens abreifst, sobald dieses unter die Wasseroberfläche gebracht ist. Der Apparat eignet sich besonders zur Probenahme in Brunnen. *v. Lb.*

E. Duclaux. Die Mittel der Trinkwasseruntersuchung. Kritische Uebersicht [3]. — Verfasser weist auf die zahlreichen Mängel hin, welche insbesondere die bacteriologischen Verfahren der Keim- oder Artenzählung und Bestimmung an und für sich haben, und verlangt mindestens in wichtigeren Fällen eine umfassende Prüfung von geologischen, chemischen und bacteriologischen Gesichtspunkten. Er empfiehlt u. a. etwaigen Zustrom von Oberflächenwasser in Brunnenschächte nach Aufstreuen von Kochsalz auf die umgebende Bodenfläche aus der Zunahme des Chlorgehaltes zu erweisen, ebenso den systematischen Gebrauch des Thermometers. Bei der chemischen Prüfung ist besonders auf die Verbindungsform des Stickstoffs zu achten, ebenso auf die Natur der gelösten Gase. Die bacteriologische Prüfung hat besonderes Gewicht auf systematisch wiederholte Probeentnahme zu legen. *Kw.*

---

[1] Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 16, 257. — [2] Chemikerzeit. 18, II, 1124. — [3] Ann. Inst. Past. 8, 514—527.

R. R. Tatlock und R. T. Thomson. Beurtheilung eines Trinkwassers nach den Ergebnissen der Analyse[1]. — Der Verfasser stellt die Gesichtspunkte auf, nach denen aus der chemischen Analyse die Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser beurtheilt werden soll. Daran schliefst sich eine Discussion. *v. Lb.*

B. A. van Ketel. Einige Bemerkungen über die Trinkwasseruntersuchung[2]. — Der Verfasser hebt hervor, dafs, wenn das Wasser auch durch die chemische Analyse für gut befunden ist, noch eine locale Inspection vorzunehmen sei, welche feststellen soll, ob die localen Verhältnisse nicht eine zeitweilige Verunreinigung des Trinkwassers befürchten lassen. Filteranlagen müssen fortlaufend durch chemische Analyse und bacteriologische Untersuchung controlirt werden. Der Verfasser macht Vorschläge für Vorschriften, welche ein gedeihliches Zusammenwirken von Chemiker, Bacteriologen, Wassertechniker und Hygieniker ermöglichen sollen. *v. Lb.*

Victor Vedrödi. Beitrag zur Beurtheilung unserer Trinkwässer[3]. — Der Verfasser hat, veranlafst durch die Thatsache, dafs die Wässer der nach dem Spülsystem gebohrten Brunnen zu Alföld Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure enthielten, das Erdreich in verschiedenen Tiefen eines Brunnens, welcher in Debreczin 840 m tief ohne Erfolg gebohrt war, untersucht. Er fand, dafs alle Proben organische Substanz und oben genannte Stoffe enthielten. Dies zeigt, dafs deren Herkunft nicht nothwendig auf Zuflüsse von Spülwasser deutet. Diese Brunnen erschöpften auch allmählich bei fleifsigem Pumpen das Erdreich an diesen Stoffen, so dafs das Wasser dann eine normale Zusammensetzung zeigte. *v. Lb.*

C. A. Seyler. Notizen zur Wasseranalyse[4]. — Der Verfasser kündigt eine kritische Behandlung der Wasseranalyse unter Berücksichtigung der modernen Bacteriologie nach folgenden Grundthesen an. 1. Das Wasser ist eine verdünnte Lösung von Salzen und organischer Materie, es enthält Stoffe und lebende Organismen suspendirt. 2. Diese erhalten nur hygienische Bedeutung durch ihre Wirkung auf Geruch und Geschmack, 3. ausgenommen giftige Metallsalze und krankheiterregende Bacterien. 4. Von letzteren können einige sehr lange im Wasser lebensfähig bleiben. 5. Ihre Hauptträger sind Fäcalien und Spülwasser. 6. Sonnenlicht, Sauer-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 608—610. — [2]) Chem. Centr. 65, I, 601—602. — [3]) Chemikerzeit. 18, I, 585—586. — [4]) Chem. News 70, 82—83, 104—105. 112—114, 140—141, 151—152.

stoff und Organismen reinigen das Wasser (fliefsendes). 7. Die wirksamste Reinigung ist künstliche oder natürliche (Grundwasser-) Filtration. Letztere ist unwirksam, wenn sie über groben Kies geht oder die Verunreinigung nachher zutritt, was meist uncontrolirbar ist. 8. Es darf deshalb bei der Wasseranalyse nicht nur der momentane Zustand des Wassers in Frage gezogen werden. 9. Man mufs also das Schicksal des Wassers von der Quelle bis in den Behälter kennen. 10. Die Zuflüsse müssen vor Allem studirt werden, was oft, wie beim Grundwasser, nur theilweise möglich. 11. Quantitative bacteriologische Prüfung ist zur Controle der Filtration wichtig. 12. Natürliche Wässer sind Gebirgsoberflächenwässer, gemischte Oberflächenwässer (Ströme) und Grundwasser. 13. Die Träger pathogener Keime sind gut chemisch charakterisirt. 14. Oft sind an sich harmlose Stoffe Anzeichen für bedenkliche Herkunft des Wassers als Zersetzungsproducte von Keimträgern. Einen wichtigen Aufschlufs über die Geschichte der Wässer giebt die Kohlensäurebestimmung. Zur Unterscheidung von gebundener, halbgebundener und freier Kohlensäure titrirt man zunächst die Basen mit Mineralsäuren und Methylorange, da Kohlensäure auf dieses nicht einwirkt, während man acidimetrisch mit Phenolphtaleïn als Indicator, welches gegen Bicarbonate neutral ist, die ganz gebundene Kohlensäure bestimmt. Die freie Säure titrirt man mit Soda oder Alkalihydrat und Phenolphtaleïn. Dies gilt auch für Carbonate von Calcium und Magnesium. Es folgt eine genaue Beschreibung der Bedingungen, welche bei obigen Bestimmungen einzuhalten sind. Diese Methode von Lunge und Trillich wird mit der von Pettenkofer verglichen, und der Verfasser entscheidet sich zu ihren Gunsten, da Pettenkofer die halbgebundene als freie Kohlensäure mit bestimmt. Den Werth der Kohlensäurebestimmung zur Ermittelung der Vergangenheit des Wassers illustrirt Folgendes: Regenwasser ist arm an Kohlensäure, ebenso Gebirgswasser, gemischtes Oberflächenwasser dagegen reicher. Wasser mit grofsem Bacteriengehalt enthält natürlich in Folge von deren Thätigkeit besonders viel freie Kohlensäure. Merkwürdig ist, dafs Seewasser gegen Phenolphtaleïn schwach alkalisch ist, da die Wasserpflanzen laut Experiment die halb gebundene Kohlensäure wenigstens theilweise wie freie verbrauchen. Für Grundwasser ist die Anwesenheit freier Kohlensäure charakteristisch. Die Menge ist umgekehrt proportional der Menge des gelösten Sauerstoffes. Sie wächst mit der Tiefe und nimmt ab mit der Porosität des Bodens. Sie folgt dem Wechsel der Jahreszeiten wie die Nitrification. Zwei Reactionen auf

Kohlensäure sind noch erwähnt. Gegen Lackmus reagirt ein Wasser, welches gebundene und freie Kohlensäure enthält, stets amphoter, d. h. färbt blaues Lackmuspapier roth und rothes blau. Ferner löst Wasser, welches freie und gebundene Kohlensäure in gleicher Menge enthält, Blei. Die Methoden von Thresh[1]) und von Ludwig Winkler[2]) werden kritisch besprochen und empfohlen. Oberflächenwasser ist sehr häufig mit Sauerstoff übersättigt, da das Entweichen desselben nicht dem Anwachsen der Temperatur zu entsprechen pflegt. Grundwasser enthält im Allgemeinen wenig Sauerstoff und seine Menge ist umgekehrt proportional dem Gehalt an freier Kohlensäure. *v. Lb.*

Hugo Laser. Die makroskopische Wasseruntersuchung durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd[3]). — A. Gottstein glaubt, aus der Gasbildung bei dem Vermischen von Wasser mit dem gleichen Volumen Wasserstoffsuperoxydlösung einen Schluſs auf die Zahl der im Wasser vorhandenen Bacterien ziehen zu können, und hat ein auf dieser Erscheinung beruhendes Vorprüfungsverfahren für Trinkwasser vorgeschlagen. Verfasser zeigt nun durch eigene Versuche die Unzuverlässigkeit dieses Hülfsmittels, welches nur bei sehr hohem Bacteriengehalt von über 100000 Keimen im Cubikcentimeter unzweideutige Angaben liefert. *Kw.*

Sidney Harvey. Ein einfacher Apparat zur Extraction der im Wasser gelösten Gase für deren Untersuchung[4]). — Zwei Glasbirnen, von denen die eine durch einen Glashahn mit einem Nitrometer verbunden ist, sind durch einen Kautschukschlauch zu einem System communicirender Röhren vereint. Die eine offene Kugel ist mit Quecksilber gefüllt, während die andere das Wasser enthält. Die erstere wird so gesenkt, daſs in der zweiten bei geschlossenem Glashahn ein Vacuum entsteht. Dann wird die zweite, welche in einem Wasserbade liegt, erwärmt. Das ausgetriebene Gas wird in das Nitrometer übergetrieben. Diese Operationen werden mehrmals wiederholt. *v. Lb.*

J. C. Boot. Ueber einige am Apparat von Romyn zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser angebrachte Verbesserungen[5]). — Der Verfasser beschreibt eingehend einen von ihm verbesserten Apparat zur Probenahme des Wassers und Ausführung der Bestimmungen bei dem Verfahren von Romyn[6]). Diese Methode beruht darauf, daſs der gelöste Sauerstoff durch eine gemessene

[1]) JB. f. 1890, S. 2382. — [2]) JB. f. 1888, S. 2525. — [3]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 16, 182—184. — [4]) Analyst 19, 121—124. — [5]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 88—92. — [6]) JB. f. 1893, S. 2058.

Lösung von hydroschwefligsaurem Salz gebunden wird, dafs das durch dessen Oxydation entstandene saure Sulfit und das überschüssige Hydrosulfit durch überschüssiges Jod oxydirt und dafs dessen Ueberschufs durch Thiosulfat oxydirt wird. Es kommt darauf an, dafs die Entnahme der Wasserprobe die Abmessung der Reagentien und deren Vermischung unter absoluter Vermeidung jeden Zutritts von Luft erfolgt. Dem von Romyn vorgeschlagenen Apparat ist mit Recht der Vorwurf einer zu grofsen Umständlichkeit gemacht worden. Die vom Verfasser vorgeschlagenen, durch Zeichnungen erläuterten Apparate sind von diesem Fehler frei. *v. Lb.*

Edgar B. Truman. Ein Apparat zur Extraction und Bestimmung der im Wasser gelösten Gase[1]). — Der Verfasser beschreibt einen Apparat zum Extrahiren von Gasen, welche in Wasser gelöst sind, zum Zwecke der Analyse, bei dem das Extrahiren durch Erhitzen im Vacuum geschieht. Ohne Figur ist die Beschreibung wiederzugeben unmöglich. *v. Lb.*

J. A. Wanklyn. Bestimmung des freien und des „Albuminoid“-Ammoniaks im Trinkwasser[2]). — Das vom Verfasser benutzte Verfahren besteht darin, dafs er von 500 ccm Wasser aus einem geräumigen, mit Kugelaufsatz versehenen Kolben 50 ccm abdestillirt und hierin nach Zugabe von Nefsler's Reagens das Ammoniak colorimetrisch bestimmt. Hierauf destillirt man 150 ccm ab und giefst das Destillat weg. Zum Destillationsrückstand werden nun 50 ccm alkalische Permanganatlösung gegeben, das weitere Destillat wird dann in drei Fractionen zu je 50 ccm aufgefangen und das Ammoniak der Destillate colorimetrisch bestimmt. Tiefbrunnenwasser ist oft so rein, dafs es nicht einmal 0,01 mg Albuminoid-Ammoniak pro Liter enthält, filtrirtes See- oder Flufswasser enthält 0,05 bis 0,1 mg. Steigt der Gehalt über 0,1 mg, so ist die Filtration ungenügend. Schlechtes Brunnenwasser enthält 0,15 bis 0,8 mg Albuminoid-Ammoniak, Canalwasser 0,9 mg und mehr pro Liter. *Tr.*

Augustus H. Gill. Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser[3]). — Eine directe Methode zur Bestimmung von Nitraten rührt von Sprengel her, der den Abdampfrückstand vom Trinkwasser mit Phenolsulfonsäure behandelte, nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Ammoniak neutralisirte und dann die Menge des gebildeten Ammoniumpikrates colorimetrisch bestimmte. Verfasser hat nun bei seinen Versuchen Phenoldisulfonsäure verwendet, die

[1]) Chem. Soc. J. 65, 43—49. — [2]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1893, S. 809—810. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 122—132.

mit Salpetersäure selbst in der Kälte Pikrinsäure bildet, während es bei Anwendung von Phenolsulfonsäure fraglich ist, ob Pikrinsäure als alleiniges Nitrirungsproduct entsteht. Die Phenoldisulfonsäure hat Verfasser dargestellt, indem er 3 g Phenol von bester Qualität mit 37 g einer Schwefelsäure (1,84) sechs Stunden im Wasserbade erhitzte. Diese Phenoldisulfonsäure gab die besten Resultate, als sie in $7^1/_2$ proc. Lösung in Schwefelsäure verwendet wurde. Ist Chlor im Trinkwasser abwesend oder nur in geringer Menge vorhanden, so genügen zehn Tropfen dieser Säurelösung. Da beim Abdampfen leicht Verluste an N_2O_5 eintreten, so darf man eben nur bis zur Trockne eindampfen, am besten bei 100°. Bei Anwesenheit von viel Chlor dunstet man zweckmäfsig im Vacuum über Schwefelsäure ein. Ueberschreitet die Menge Chlor 7 Thle. in 100000, so entfernt man es mittelst Silbersulfat, das nitratfrei sein mufs. Die Menge des einzudunstenden Wassers wähle man so, dafs ca. 0,07 Nitratstickstoff in 100000 Thln. enthalten sind. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung, die 0,720 g KNO_3 im Liter enthält. 10 ccm dieser Lösung dunstet man im Vacuum ein, behandelt mit Säure, füllt dann auf ein Liter auf und macht vor dem Gebrauch die verwendete Lösung mit Ammoniak alkalisch. Es entsprechen dann 10 ccm dieser Lösung = 0,1 Thl. Stickstoff als Kaliumnitrat in 100000 Thln. *Tr.*

Augustus H. Gill. Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser[1]). — Verfasser hat die Methode, bei der die Nitrate im Trinkwasser durch Reduction mit Aluminium in Ammoniak übergeführt werden und dann letzteres mit Nefsler'schem Reagens bestimmt wird, verglichen mit der Methode, bei der man die Nitrate mittelst Phenolsulfonsäure in Pikrate umsetzt und dann dieses colorimetrisch ermittelt. Er findet, dafs die Aluminiummethode, ganz abgesehen davon, dafs sie schwierig auszuführen ist, immer niedrere Resultate giebt als das Verfahren mit Phenolsulfonsäure. Auch zeigten bei der Aluminiummethode Doppelbestimmungen zuweilen nicht genügende Uebereinstimmung. Auch andere Reductionsmethoden von Nitraten sind bis jetzt noch nicht geeignet zur Nitratbestimmung in Wässern. Verfasser meint, dafs man, um einen Fortschritt in der Bestimmung der Nitrate in Trinkwässern zu erzielen, sein Augenmerk nicht auf die Reductionsmethoden, sondern lieber auf solche Verfahren richten solle, bei denen organische Nitrokörper von constanter Zusammensetzung und mit starkem Färbevermögen entstehen. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 193—197.

Crispo. Bestimmung der Nitrate und Nitrite in Wässern[1]. — Nach Verfasser ist dem Trommsdorff'schen Reagens zum Nitritnachweis das m-Phenylendiamin vorzuziehen. Ein Körnchen Reagens wird mit 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. 3 mg N_2O_3 pro Liter geben eine fahlgelbe Farbe; erwärmt man jedoch das Gemisch auf 50°, so zeigt das Reagens bei 1 mg N_2O_3 noch deutliche Reaction. Um aus der zum Reagens benutzten Schwefelsäure alle Spuren von N_2O_3 zu entfernen, erwärmt man dieselbe längere Zeit mit Schwefelblumen. Um auf Nitrate zu prüfen, engt man 50 ccm Wasser, die mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt sind, zur Verjagung der Nitrite auf das halbe Volumen ein und prüft mit zwei Tropfen einer Brucinlösung (1:800) und ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure auf Rothfärbung. *Tr.*

A. Zega. Die Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat[2]. — In einem Rundkolben von 100 ccm Inhalt werden 50 ccm Wasser mit 5 ccm Permanganatlösung und 5 ccm Schwefelsäure (im Verhältnifs 1:2 verdünnt) 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und mit Oxalsäure titrirt. Die Zahlen stimmen für die meisten organischen Substanzen mit den nach Kubel gefundenen überein, für flüchtige sind sie höher und deshalb sicher richtiger. *v. Lb.*

E. Alessandri. Eine Modification des Permanganatverfahrens bei der Bestimmung organischer Substanzen im Trinkwasser[3]. — Der Verfasser hat die Methode von Kubel folgendermafsen abgeändert: Er löst 0,210 g Permanganat im Liter Wasser, also einen Ueberschufs von 0,01 g, weil das Permanganat, wie auch das Wasser nicht rein sei, kocht von dem zu untersuchenden Wasser 100 ccm mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure fünf Minuten oder, wenn Nitrite vorhanden sind, länger. Dann tropft er die Permanganatlösung unter weiterem Kochen zu. Wenn schwache Röthung eingetreten ist, kocht er noch sechs bis sieben Minuten, um zu sehen, ob diese wieder verschwindet. Die Analysenresultate sind gut, wenn man sie mit der Kubel'schen Methode vergleicht. *v. Lb.*

Hugo Nördlinger. Ueber eine einfache Methode zur Wahrnehmung fäcalischer Verunreinigungen des Trinkwassers[4]. —

---

[1]) Rev. intern. falsific. 7, 101; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 656. — [2]) Chemikerzeit. 18, 2—3. — [3]) L'Orosi 16, 397—400; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 480. — [4]) Pharm. Centr.-H. 35, 109—111; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 644.

Saprol läfst sich in einer Verdünnung von 1:200000 noch durch den Geschmack erkennen. Giefst man daher in eine Latrine, von welcher vermuthet wird, dafs sie in einer Sickerverbindung mit einem Brunnen steht, so wird im zutreffenden Falle das Wasser nach Saprol schmecken. *v. Lb.*

J. J. Couvée. p-Diazobenzolsulfosäure als Reagens bei der Trinkwasseruntersuchung [1]). — Griefs hat Diazobenzolsulfosäure zum Nachweis von Harn in Wasser vorgeschlagen, jedoch ist das Verfahren bereits mehrmals durch kritische Bearbeitung in seiner Zuverlässigkeit und Eindeutigkeit bemängelt worden. Verfasser hat nun gefunden, dafs Wasser mit einem Gehalt von mindestens 0,8 mg Eisen im Liter deutliche Gelbfärbung giebt, auch wenn thierische Abfallstoffe sicher nicht zugegen waren. Nach Entfernung des Eisengehaltes durch Oxydation und Filtriren verschwand auch die Reaction mit Diazobenzolsulfosäure; dieselbe kann also für sich allein nicht zur Beanstandung eines Gebrauchswassers verwerthet werden. *Kw.*

L. L. de Koninck. Zur Geschichte der Hydrotimetrie [2]). — Der Verfasser weist darauf hin, dafs Th. Clark die Anwendung der alkoholischen Seifenlösung zur Bestimmung der Härte des Wassers nur ausgebaut und nicht zuerst gefunden hat, da sich eine Andeutung dieser Methode bereits in dem Handbuch von Accum vom Jahre 1818 findet. *v. Lb.*

A. Bombotetti. Einige Fehlerquellen der Hydrotimetrie nach Boutron und Boudet und ihre Vermeidung [3]). — Die hydrotimetrischen französischen Härteangaben sind zu niedrig bei Wässern von mehr als 23°, zu hoch bei solchen unter 20°. Harte Wässer sind mit destillirtem Wasser, wie bekannt, zu verdünnen, bei weichen Wässern ist ein Parallelversuch mit einer bekannten und entsprechend verdünnten Chlorcalciumlösung anzustellen und das Ergebnifs nach den dort gefundenen Fehlern zu verbessern. Genau genommen, müfste die Seifenlösung mit einer den Versuchsverhältnissen entsprechenden Mischung von Calcium- und Magnesiumsalzen eingestellt werden, jedoch ist dieser Erschwerung der Arbeit die Gewichtsanalyse vorzuziehen, wenn genaue Ergebnisse erforderlich sind. *Kw.*

Franz Hundeshagen. Neue Anwendungen der Alkalimetrie und Acidimetrie [4]). — II. Alkalimetrische Bestimmung der Härte

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 313—317; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 930. — [2]) Chemikerzeit. **18**, I, 836. — [3]) Gazz. chim. ital. **24**, II, 26—30. — [4]) Chemikerzeit. **18**, I, 505—507.

des Wassers. Die temporäre Härte des Wassers bestimmt der Verfasser, indem er 200 ccm Wasser mit $^{1}/_{14}$ normaler Salzsäure und Cochenille titrirt, wobei die Cubikcentimeter den Härtegraden entsprechen. Die bleibende Härte wird bestimmt, indem 200 ccm Wasser mit einem Ueberschufs von $^{1}/_{14}$ normaler Natriumcarbonatlösung eingedampft und dann die Auslaugung des Eindampfungsrückstandes mit destillirtem Wasser wie oben titrirt wird. — III. Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniummolybdates. Die Phosphorsäurelösung (nicht mehr als 0,05 P_2O_5 enthaltend) wird mit Ammoniak übersättigt, mit einem kleinen Ueberschufs Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniumnitrat versetzt, bis etwa die Ammonsalze 10 bis 20 Proc. der Lösung ausmachen. Die siedende Lösung wird mit salpetersaurem Molybdänsäurelösung versetzt. *v. Lb.*

Marco T. Lecco. Ein Beitrag zur Beurtheilung der stark eisenhaltigen Grundwässer [1]). — Aus fünf Brunnen der Ebene von Makisch in Serbien wird das Nutzwasser für die Stadt Belgrad 11 km weit geleitet. Das Wasser von dreien dieser Brunnen ist eisenhaltig (3, 4,5 und 5 mg Eisenoxyd im Liter) und führt zugleich 0,45, 0,15 und 0,5 mg Ammoniak. Bei der Durchlüftung und Filtration dieser Wässer vermindert sich der Eisengehalt auf 0,6 mg (als Oxyd), zugleich verschwindet der Ammoniakgehalt, während zeitweise, besonders im Winter, unmittelbar hinter den Filtern ein geringer Gehalt an salpetriger Säure auftritt; derselbe verschwindet jedoch bei dem Durchfliefsen der langen Leitung. Unter den vorliegenden Verhältnissen ist anzunehmen, dafs das Ammoniak im Wasser lediglich wegen Sauerstoffmangels in den eisenreichen Ursprungsschichten erhalten geblieben ist, also nicht als Beweis für die Gegenwart ungenügend filtrirten Oberflächenwassers gelten kann. *Kw.*

J. J. Couvée. Ammoniakalische Silberlösung als Reagens auf Ferrohydrocarbonat bei Trinkwasseruntersuchungen [2]). — Geringe Mengen kohlensaures Eisenoxydul im Wasser geben sich durch tiefdunkle Färbung auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung zu erkennen. Die Färbung beruht auf der Abscheidung metallischen Silbers und darf nicht mit der durch Schwefelsilber hervorgebrachten Schwärzung verwechselt werden. *Kw.*

Halogene. — G. Vortmann. Elektrolytische Bestimmung der Halogene. [I. Mittheilung [3])]. — Die Lösung des Jodids oder

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 217—219. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 323—325; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 135. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 280—284.

Jodats wird mit Seignettesalz und Natronlauge versetzt und durch Anwendung *eines* Accumulators elektrolysirt; die Stromstärke entsprach 0,03 bis 0,07 Amp. Als Anode diente eine runde Scheibe von Silberblech oder eine galvanisch versilberte Platinplatte, als Kathode ein rundes Platinblech oder bei Verwendung einer Platinschale zur Elektrolyse die Schale selbst. Das Jod wird zur Anode geführt und dort als Jodsilber festgehalten; da aber bei der Elektrolyse etwas Silber gelöst und auf der Kathode niedergeschlagen wird, so erhält man die Menge des vorhandenen Jods als Summe der Gewichtszunahmen der beiden Elektroden. Die in dieser Weise ausgeführten Analysen geben gute Resultate. Auch Chlor und Brom lassen sich quantitativ in gleicher Weise einer Lösung entziehen, worüber später ausführlich berichtet werden soll. *Hz.*

A. Villiers und M. Fayolle. Ueber den Nachweis von Salzsäure [1]). — Zum Nachweis von Salzsäure neben Bromiden und Jodiden wird als überaus empfindliche Reaction das verschiedene Verhalten der Halogene zu Anilin empfohlen: Jod wirkt kaum ein, Brom giebt unlösliche weifse Substitutionsproducte, während Chlor verschieden gefärbte Derivate bildet, schwarze, wenn viel Chlor, rothe und violette, wenn wenig Chlor vorhanden ist. Die Reaction verliert an Schärfe, wenn Brom oder Jod anwesend ist; für diesen Fall schlagen die Verfasser vor, mit Silbernitratlösung zu fällen, aus dem Niederschlag durch verdünnte Ammoniaklösung das Chlorsilber auszulösen, dieses wieder in Salzsäure zurückzuverwandeln und dann nach der ersten Methode zu verfahren. Die Anwesenheit von Blausäure wirkt ebenfalls störend; diese mufs, wenn es sich um Cyanide handelt, durch Eindampfen entfernt, wenn es sich um complexe Cyanide handelt, durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt werden. Eingehend werden die Einzelheiten der Ausführung dieser Methoden besprochen. *Hz.*

A. Villiers und M. Fayolle. Erkennung von Spuren Chlor [2]). — Die Färbungen (s. voriges Referat), die Chlor in technischem Anilin hervorruft, sind wechselnd. Die Untersuchung ergab, dafs reines Anilin mit Salzsäure schwarz oder (bei geringeren Mengen) braun wird, dafs die anderen besonders charakteristischen rothen und blauen Farben dagegen im technischen Fabrikat durch Verunreinigungen mit o-Toluidin bedingt sind. Die Verwendung von reinem o-Toluidin allein zu der früheren Reaction ist aber deswegen nicht zweckmäfsig, weil o-Toluidin kein weifses, sondern ein gefärbtes Substitutionsproduct mit Brom giebt, was zu Ver-

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 19—24. — [2]) Daselbst, S. 55—57.

wechselungen mit gefärbten Chlorproducten Anlafs geben könnte. Am besten verwendet man ein Gemenge von Anilin und o-Toluidin, das mit Brom weifs bleibt, mit Chlor aber die charakteristischen Färbungen zeigt. *Hz.*

G. Meillère. Bestimmung von Chloriden in organischen Stoffen; Extracten und Aschen von Pflanzen, organischen Flüssigkeiten, Urin, Milch, Blut, Magensaft, gegohrenen Flüssigkeiten u. s. w.[1]). — Das Chlor wird nach dem Veraschen der organischen Substanz bestimmt und, um eine Verflüchtigung von Chloriden beim Erhitzen zu vermeiden, ein Zusatz von Calciumnitrat gemacht. Die Asche wird mit Wasser aufgenommen und das Chlor titrimetrisch bestimmt. *Hz.*

J. J. Kasafs. Ueber Salzsäurebestimmung im Magensaft[2]). — Wirkt verdünnte Salzsäure — wie sie im Magensafte vorhanden ist — auf primäres Kaliumtartrat ein, so bildet sich $C_4H_4O_6HK + 3HCl = KCl + 2HCl + H_2C_4H_4O_6$. Es wird durch diese Umsetzung die Acidität der Lösung erhöht, da anfänglich drei H-Ionen und zuletzt vier H-Ionen vorhanden sind. Wurde der Säuregrad ursprünglich gleich a gefunden und nach der Behandlung mit Weinstein gleich b, so ist die Menge der freien Salzsäure $3(b—a)$. Die Resultate der mit Beobachtung einiger Vorsichtsmafsregeln ausgeführten titrimetrischen Bestimmungen liefern übereinstimmende Werthe. *Hz.*

Kutusow. Ueber den Werth der chemisch-analytischen Untersuchungen des Mageninhalts[3]). — Die Arbeit enthält eine Methode zur Berechnung der freien und gebundenen Salzsäure im Magensafte. Durch directe Stickstoffbestimmungen in den Filtraten des Mageninhalts konnte der Nachweis geführt werden, dafs das Maximum der Umwandlung des Eiweifses in lösliche Producte im gesunden menschlichen Magen dann eintritt, wenn noch keine freie Salzsäure nachweisbar ist. *Hz.*

A. Schüle. Beiträge zur Methodik der Salzsäurebestimmung[4]). — Die Arbeit enthält eine Kritik mehrerer Methoden zur Bestimmung der freien und gebundenen Salzsäure im Magensafte und handelt über den Werth dieser Bestimmungen für medicinische Zwecke. *Hz.*

G. Toepfer. Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der hauptsächlichsten Factoren der Magenacidität[5]). — Nachdem Bidder und Schmitt die Salzsäure neben Pepsin als Haupt-

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 497—499. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 21—22. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 31, 315; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1005. — [4]) Münch. med. Wochenschr. 1894, Nr. 40; Ref.: Chem. Centr. 66, 171. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 104—122.

factor bei der Verdauung erkannt hatten und die verschiedenen Formen festgestellt waren, in welchen dieselbe im Magen vorhanden sein kann, von denen die an Eiweifs gebundene oder locker gebundene und die freie Salzsäure die wichtigsten sind, wurde eine Reihe von Methoden ausgearbeitet, nach denen man den Gesammtsäuregehalt und den Gehalt an locker gebundener und freier Säure bestimmen kann. Nach der Meinung des Verfassers haben viele den Uebelstand, dafs sie nicht genau genug sind, andere, dafs sie zu umständlich und zeitraubend sind, als dafs ein praktischer Arzt davon Gebrauch machen könnte. Es wird daher eine neue Methode vorgeschlagen, nach welcher lediglich mit Hülfe von Indicatoren diese Aciditätsfactoren sehr bequem bestimmt werden können. Für freie anorganische Säuren scheint das Dimethylamidoazobenzol sehr zweckmäfsig zu sein, während es auf organische Säuren erst in Concentrationen über 0,5 Proc. und bei Gegenwart von Eiweifskörpern, Pepton oder Mucin selbst dann noch nicht reagirt. Die Empfindlichkeit ist mindestens so grofs, wie die der Phloroglucin-p-anilinprobe, die bislang für diese Untersuchung angewandt wurde und gilt nur für freie Salzsäure, während sie durch an Eiweifs gebundene Säure nicht verändert wird. Für die Gesammtacidität erweist sich Phenolphtaleïn und für die locker gebundene Salzsäure alizarinsulfonsaures Natron als der geeignete Indicator. Eine Reihe von Versuchen zeigt eine sehr gute Uebereinstimmung der Resultate, wie sie mit Hülfe dieser Indicatoren und nach der Methode von Lüttke und Martins erhalten wurden. Die Ausführung der Titrationen erfolgt in der bekannten Weise. *B.*

P. Mohr. Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung der Magenacidität nach Dr. G. Toepfer[1]). — Verfasser führt eine Reihe von Versuchen aus, die nach der von Toepfer[2]) vorgeschlagenen titrimetrischen Methode der Bestimmung der Magenacidität ausgeführt sind, aus welchen hervorgeht, dafs bei einiger Uebung im Erkennen des Farbenwechsels der von Toepfer verwendeten Indicatoren sehr genaue Resultate erhalten werden. Es folgt dann eine Reihe von Bestimmungen der Acidität des Mageninhalts von frisch getödteten Kaninchen, die mehrere Tage mit einer bestimmten gewogenen Menge Hafer gefüttert worden waren. *B.*

v. Mierczynski. Gasvolumetrische Bestimmung der Salzsäure im Mageninhalt[3]). — Ein abgemessenes Quantum Magensaft

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 647—650. — [2]) Vorstehendes Referat. — [3]) Centralbl. f. inn. Med. 15, 1073—1077; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 131.

wird mit Baryumcarbonat eingedampft, geglüht, mit siedendem Wasser ausgelaugt und in der Lösung etwa gebildetes Baryumhydroxyd durch Einleiten von Luft entfernt. Die Chlorbaryum enthaltende Lösung wird mit Ammoniumchromat gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzt und der aus dem Baryumchromat entwickelte Sauerstoff gemessen. Der Vorgang der Umsetzungen ist folgender:

$$2HCl + BaCO_3 = CO_2 + H_2O + BaCl_2$$
$$BaCl_2 + (NH_4)_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2NH_4Cl$$
$$2BaCrO_4 + 5H_2O_2 + 5H_2SO_4 = 2BaSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O + 4O_2,$$
also: $2HCl = BaCl_2 = BaCrO_4 = 2O_2$, $HCl = O_2$. *Hz.*

F. A. Gooch und D. Albert Kreider. Nachweis von überchlorsauren Alkalien bei Gegenwart von Chloriden, Chloraten und Nitraten[1]). — Statt des üblichen Verfahrens, Ueberchlorsäure nachzuweisen auf Grund der Unlöslichkeit ihres Kaliumsalzes in Alkohol, geben Verfasser eine Methode an, die sich darauf gründet, dafs Perchlorate beim Zusammenschmelzen mit Chloriden durch Abgabe von Sauerstoff aus den Chloriden Chlor frei machen. Aus den Versuchen geht hervor, dafs als geeignetstes Chlorid geschmolzenes Chlorzink anzuwenden ist. Das entwickelte Chlor wird durch die aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Menge Jod bestimmt. Natürlich ist es nothwendig, dafs in dem Gemisch, in welchem Perchlorat nachgewiesen werden soll, alle diejenigen Verbindungen, welche bei der Reactionstemperatur durch Zersetzung oder durch Lufteinflufs Chlor abgeben, vorher entfernt oder zerstört werden. Chlorate werden durch Behandeln mit stärkster Salzsäure und Eindampfung völlig zersetzt. Die Zerstörung von Nitraten geschieht durch Behandeln der trockenen Substanz mit 2 ccm einer gesättigten Manganchlorürlösung in stärkster Salzsäure. Da das Manganchlorid selbst beim Erhitzen an der Luft als Ersatz gegen Sauerstoff Chlor entwickeln würde, wird das Mangan entfernt durch Fällung als Carbonat. Auf diese Weise kann 0,0001 g Kaliumperchlorat neben 0,1 g Nitrat oder Chlorid mit Sicherheit nachgewiesen werden. *Fg.*

A. Villiers und M. Fayolle. Nachweis von Bromwasserstoffsäure[2]). — Um Bromwasserstoffsäure neben Jodionen sicher nachzuweisen, wird die Lösung mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt, zur Trockne verdampft und zwei Stunden auf dem

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 13—16; Amer. J. Science [3] 48, 38—40. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 114—117.

Wasserbade erwärmt. Dabei wird die gesammte Jodmenge verflüchtigt, während die Bromwasserstoffsäure zurückbleibt und in der wässerigen Lösung des Rückstandes durch Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff erkannt werden kann. *Hz.*

R. Engel. Ueber die analytische Trennung des Chlors vom Brom [1]). — Verfasser gründet seine Trennungsmethode von Chlor und Brom in Gemischen der Alkalichloride und -bromide auf die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf diese Salze. Die Bromide werden durch dies Reagens unter Entwickelung von Brom zersetzt, während die Chloride unangegriffen bleiben. Das Recept, welches Verfasser giebt, ist folgendes: 1 bis 2 g des Gemisches von Chlorid und Bromid werden in 150 bis 200 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von Persulfat (3:5) hinzugesetzt. Man erwärmt auf 70 bis 80°, leitet das durch einen Luftstrom mitgerissene Brom in eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure und bestimmt dasselbe entweder als Bromsilber oder titrimetrisch mit Silbernitrat und Kaliumchromat. Die Methode liefert die theoretischen Resultate. *Fg.*

Erchenbrecher. Bestimmung von Chlor in Brom [2]). — Zum Nachweis geringer Mengen Chlor in Brom wird folgende Methode vorgeschlagen: Zu 6 g chlorhaltigem Brom werden 25 ccm einer Lösung gesetzt, die im Liter 20,6 Bromnatrium oder 23,8 g Bromkalium enthalten. Das überschüssige Brom wird durch Erwärmen auf dem Sandbade verdunstet und der Rückstand zuletzt in einer Platinschale geglüht und gewogen. Dieses Gewicht läfst dann leicht die Menge gebildeten Chlorids berechnen, woraus die vorhandene Menge Chlor folgt. *Hz.*

J. F. Liverseege. Jodtinctur und ihre Analyse [3]). — Die theoretische Zusammensetzung der Tinctur ist — wenn sie nach der Britischen Pharmacopöe hergestellt wird — folgende:

	100 g	100 ccm
	enthalten	
Jod	2,82 g	2,47 g
Jodkalium . . .	2,82 „	2,47 „
abs. Alkohol . .	79,27 „	69,56 „
Wasser	15,09 „	13,25 „
	100 g	87,75 g.

Das specifische Gewicht ist 0,8775. Im Uebrigen enthält die Arbeit Anweisungen zur Analyse der Bestandtheile der Tinctur. *Hz.*

[1]) Compt. rend. **118**, 1263—1265. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 635—636. — [3]) Pharm. J. Trans. **54**, 243—245.

A. Villiers und M. Fayolle. Ueber die Bestimmung des Jods[1]). — Zur Bestimmung von Jodionen neben den Ionen der anderen Halogene empfehlen die Verfasser — im Anschlufs an Duflos —, durch Eisenchlorid das Jod abzuscheiden und durch Schwefelkohlenstoff auszuziehen. Es wird ein kleiner Doppelscheidetrichter beschrieben, in dem die beiden Operationen (Abscheidung und Ausziehen) leicht ausgeführt werden können. *Hz.*

Max Gröger. Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor[2]). — Mac Culloch[3]) hat eine Trennung des Jods von Brom und Chlor auf die Thatsache gegründet, dafs Alkalijodide durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung vollständig in Jodate übergeführt werden, während Alkalibromide und -chloride unverändert bleiben:

$$KJ + K_2Mn_2O_8 = KJO_3 + K_2O + 2MnO_2.$$

Bei der Reaction wird Kaliummanganit ausgeschieden. Mac Culloch vertreibt nach Ansäuern des Filtrats vom Manganitniederschlag die flüchtige Chlor- und Bromwasserstoffsäure, reducirt die nicht flüchtige Jodsäure wieder zu Jodwasserstoff und bestimmt diesen mafs- oder gewichtsanalytisch. Der Unterschied der Methode Gröger's von der Culloch's besteht nur darin, dafs Gröger die durch Oxydation entstandene Jodsäure ohne vorhergehende Reduction direct jodometrisch bestimmt nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + J_6.$$

Die Prüfung des Verfahrens zeigt übereinstimmende Resultate. *Fy.*

P. N. Raikow. Nachweis von Chlor bei Gegenwart von Jod und quantitative Trennung derselben von einander[4]). — Bringt man aromatische Hydrazine (wie Phenylhydrazin u. s. w.) mit Kupfersulfat, Schwefelsäure und löslichen Jodiden zusammen, so entsteht ein Niederschlag, während mit Chloriden kein unlöslicher Körper gebildet wird. Der Niederschlag enthält alles Jod, das nach dem Filtriren und Auswaschen, wobei das gesammte Chlor sich im Filtrat findet, dadurch bestimmt wird, dafs der Niederschlag in eine Porcellanschale gebracht und mit verdünnter Kalilauge versetzt wird, wodurch Kupferoxyd ausfällt, das abfiltrirt wird. Im Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und das Jod nach den üblichen Methoden bestimmt. *Hz.*

E. Pollacci. Empfindliche Reactionen zum Nachweis des Jodes in löslichen Jodiden, in deren Mischungen mit Bromiden

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 145—148. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 52—54. — [3]) JB. f. 1888, S. 2528. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1661.

und in den Jodaten[1]). — Die zu prüfende Lösung wird mit Stärkekleister versetzt und in dieselbe Stickoxyd eingeleitet. — Jodate werden mit Phosphor reducirt. Die entstehende Jodwasserstoffsäure scheidet mit unverändertem Jodat Jod aus. *Hz.*

Chas. O. Curtman. Prüfung von Jodkalium[2]). — Zur Bestimmung des Jods wurde zu der etwa 0,16 g Jodkalium enthaltenden Lösung so lange $^1/_{100}$-normale Lösung von Thalliumchlorür zugesetzt, bis weiterer Zusatz keinen Niederschlag von Thalliumjodür mehr bewirkte. Endreaction war eine Tüpfelprobe mit Natriumpalladiumchlorür, das mit einem Tropfen der Lösung nur eine sehr schwache Bildung des schwarzen Palladiumjodürs geben durfte. Die Schwärzung bleibt nicht ganz aus, weil das Thalliumjodür nicht ganz unlöslich ist. (Der Vortheil der recht umständlichen und unsicheren Methode ist nicht ersichtlich. D. Ref.) *Bdl.*

M. Spica. Ueber die Erkennung von Jodaten in Alkalijodiden[3]). — Die übliche Erkennungsmethode beruht darauf, zu beobachten, ob in der Lösung der Jodide durch Säuren Jod in Freiheit gesetzt wird, was auf Jodate zurückzuführen ist:

$$KJO_3 + 5KJ + 6H_2SO_4 = 6KHSO_4 + 3H_2O + 3J_2.$$

Diese Probe ist aber deshalb unsicher, weil unter verschiedenen Bedingungen auch Jodionen zu Jod oxydirt werden können. Verfasser empfiehlt daher, den Nachweis der Jodate durch Baryumchlorid zu erbringen, indem noch bei Anwesenheit von 0,002 g Jodat in 100 g Jodid ein Niederschlag von Baryumjodat entsteht, was zur Erkennung ausreicht. Baryumjodat kann neben etwa gleichzeitig gefälltem Baryumsulfat dadurch sicher erkannt werden, dafs ersteres in starken Säuren leicht löslich ist. *Hz.*

Dioscoride Vitali. Eine mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Jodes, der Jodsäure und der Jodate[4]). — Bei der Bestimmung des Jodes mit Natriumthiosulfat ist die begrenzte Haltbarkeit der Thiosulfatlösung sehr störend. Verfasser schlägt daher ein Verfahren vor, dem die Einwirkung der schwefligen Säure auf Jod bei Gegenwart von Wasser zu Grunde liegt:

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Die Ausführung gestaltet sich so, dafs man zu der Jodlösung, die vollkommen neutral sein mufs, eine sehr verdünnte Lösung Schwefligsäureanhydrid bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zusetzt und damit nach Zufügen von einer Spur Stärkelösung fortfährt,

---

[1]) Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 144; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 448. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 678—682. — [3]) Gazz. chim. ital. 24, I, 91—95. — [4]) Boll. chim. farm. 1894, Heft 4; Apoth.-Zeitg. 9, 164; vergl. auch W. Kalmann, JB. f. 1887, S. 2395.

bis die Blaufärbung verschwunden ist. Dann titrirt man unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit Natronlauge die gebildete Schwefelsäure. Einem Molekül SO_2 entsprechen 4 Mol. einer einbasischen Säure. Jedes Molekül des letzteren zeigt also $\frac{254}{4} = 63,5$ Jod und jeder Cubikcentimeter der Natronlauge somit 0,0635 Jod an. Um mit dieser Methode genaue Resultate zu erhalten, muſs das Schwefligsäureanhydrid frei von Schwefelsäure sein. Hierzu muſs das Anhydrid durch Erwärmen seiner Lösung jedesmal frisch dargestellt und in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen werden. Wie Jod kann man auch Brom und Chlor in neutraler Lösung bestimmen. Das Ende der Reaction zwischen dem Anhydrid und Brom erkennt man an der vollständigen Entfärbung der Lösung, zwischen Anhydrid und Chlor daran, daſs ein Tropfen der Lösung stärkehaltige Jodkaliumlösung nicht mehr blau färbt. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung der Jodsäure und der Jodate:

1. Jodsäure:

$$5\,SO_2 + 2\,HJO_3 + 4\,H_2O = J_2 + 5\,H_2SO_4;$$
$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Die Gesammtacidität entspricht somit 14 Mol. einer einbasischen Säure.

2. Jodate:

$$5\,SO_2 + 2\,KJO_3 + 4\,H_2O = K_2SO_4 + J_2 + 4\,H_2SO_4;$$
$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Die Gesammtacidität entspricht hier nur 12 Mol. einer einbasischen Säure. *Op.*

Schwefel, Tellur. — Agostino Vigna. Ueber den Feinheitgrad des Schwefels[1]). — Um die Feinheit von gepulvertem Schwefel zu bestimmen, kann man sich entweder mehrerer Siebe bedienen, oder besser einer Röhre, die von Chancel zu dem Zwecke angegeben ist. *Mr.*

R. Fresenius. Zur Erkennung kleiner Mengen von Schwefelmetallen in gefälltem Schwefel[2]). — Um in solchen Niederschlägen, die der Hauptsache nach aus freiem Schwefel bestehen, wie es zum Beispiel bei der Reduction von Ferrichlorid mit Schwefelwasserstoff der Fall ist, geringe Mengen von Schwefelmetallen nachzuweisen, füllt man die den Niederschlag enthaltende Flüssig-

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 387—388. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 573—574.

keit in ein Probirrohr und überschichtet mit etwas Benzol oder Petroläther. Dann schüttelt man um, wobei der Schwefel in Lösung geht. Bei Abwesenheit von Metallsulfiden ist die obere Schicht vollkommen klar, die untere nur äufserst schwach getrübt, bei Anwesenheit der Sulfide treten jedoch an der Berührungsstelle dünne Häutchen, die gefärbt sind, auf. Man kann in solchem Falle dann filtriren und behält auf dem Filter die Sulfide zurück. Natürlich geht dies Verfahren nur dann, wenn es sich um Ausscheidungen von löslichem Schwefel handelt, nicht aber bei solchen Schwefelniederschlägen, wie man sie z. B. beim Behandeln von Schwefeldioxyd mit Schwefelwasserstoff erhält. *Mr.*

José Caraves Gil. Reaction, um die Anwesenheit freien Schwefels zu erkennen [1]). — Setzt man zu einer siedenden Lösung von 95 proc. Alkohol tropfenweise eine schwache Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium, so färbt sich der Alkohol himmelblau bis stark grünblau. Diese Eigenschaft ist allen Polysulfiden der Alkalien und alkalischen Erden gemein. Mit Monosulfid tritt die Färbung erst auf Zusatz von freiem Schwefel ein, ebenso wie sie auch durch überschüssiges Aetzalkali verschwindet. Beim Erkalten an der Luft verschwinden die Färbungen unter Bildung von Thiosulfat. Läfst man unter Luftabschlufs erkalten, so kann man die Färbung durch Erwärmen wieder hervorrufen. Die Farbe wird durch alle Substanzen, die Polysulfide zerstören, vernichtet. Noch 0,00043 g Schwefelleber vermochten 50 ccm 96 proc. Alkohol zu färben. Zum Nachweis von freiem Schwefel wird das Object mit wenig Alkali enthaltendem Alkohol gekocht und auf die etwaige Färbung geachtet. Selen, Tellur, Zink-, Cadmium- und Bleisulfid, sowie reines Arsensulfid geben die Reaction nicht. Sie tritt jedoch auf bei dem durch Reduction der Arseniate erhaltenen Niederschlag. *Mr.*

C. Glaser. Aufschliefsen von Pyriten vermittelst Natriumsuperoxyds [2]). — Es ist von M. Höhnel [3]) vorgeschlagen worden, an Stelle der Carbonat-Nitratschmelze, bei der das Verjagen der Salpetersäure lästig und zeitraubend ist, mit Natriumsuperoxyd aufzuschliefsen. Verfasser hatte zunächst nach der Vorschrift Höhnel's zu wenig Schwefel gefunden, kam jedoch zum Ziel, als er auf 0,5 g Pyrit 5 g Na_2O_2 und 4 g Na_2CO_3 anwandte. Zur Sicherheit wurden dann noch einige Cubikcentimeter Bromsalzsäure zugefügt. Die Resultate stimmen gut mit denen nach der

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 54—55. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1448. — [3]) Arch. Pharm. 232, 222.

Soda-Salpetermethode. Die nasse Methode — Lösen in Königswasser — wendet Verfasser an, wenn es sich nicht um den Totalschwefel handelt, sondern um den als FeS_2 vorhandenen (?). *Mr.*

Frank Johnson. Schwefelbestimmung in Pyriten[1]). — Da die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Ferrisalzen Schwierigkeiten macht, reducirt Verfasser die Lösung vor der Fällung mit Natriumhypophosphit zu Ferrosalzen und verfährt dabei so, dafs 1 g des Pyrites zunächst mit 25 ccm Salpetersäure kalt behandelt und nach Zusatz von 1,5 g Kaliumchlorat eine Viertelstunde erhitzt wird. Dann verdampft man zur Trockne und wiederholt diese Operation nach Zusatz von Salzsäure. Schliefslich wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und vom Ungelösten abfiltrirt. Zu dem Filtrat werden dann $1^1/_2$ g Hypophosphit gesetzt, aufgekocht bis zum Verschwinden der gelben Farbe, nun Baryumchlorid hinzugesetzt und wie üblich verfahren. Die Methode giebt um $^1/_2$ Proc. höhere Schwefelgehalte, als wenn die Fällung bei Gegenwart von Ferrichlorid vorgenommen wird. *Mr.*

Th. S. Gladding. Ueber die Bestimmung des Schwefels in Pyriten[2]). — Zur Untersuchung der Pyrite dienen für die Schwefelbestimmung zwei Methoden, entweder die Soda-Salpeterschmelze oder die Brommethode. Arbeitet man nach der ersten Methode, so ist es unbedingt erforderlich, durch wiederholtes Abdampfen mit viel Salzsäure die Salpetersäure vollkommen zu verjagen, da ihre Gegenwart zu hohe Resultate verursacht. Citronensäure, die zugesetzt wird, um das Eisen in Lösung zu halten, ist ohne Einflufs auf die Fällung. Trotz des Zusatzes von Citronensäure hält das Eisen einen Theil der Schwefelsäure in Lösung, während gleichzeitig Eisen in den Niederschlag geht. Man findet auf diesem Wege stets zu wenig Schwefel. Daher haben Lunge und Hurter vorgeschlagen, zunächst das Eisen mit Ammoniak auszufällen und im Filtrat die Schwefelsäure zu bestimmen. Es gelingt jedoch auch hier nicht, aus dem Niederschlag alle Schwefelsäure auszuwaschen, so dafs die Resultate ebenfalls zu niedrig ausfallen. Dagegen kann man zu genauen Werthen kommen, wenn der Eisenniederschlag in Salzsäure gelöst und nochmals mit Baryumchlorid gefällt wird, man erhält dann einen eisenfreien Niederschlag, der mit dem ersten zusammen den Gesammtschwefel ergiebt. Das niedergeschlagene Baryumsulfat erwies sich als unlöslich in Ferrichloridlösung. *Mr.*

---

[1]) Chem. News 70, 212. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 398—404.

E. H. Ekker. Ueber die Bestimmung von Natriumbisulfit[1]. — Die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung von Bisulfit sind die, welche sich auf die Reduction von Farbstoffen zu ihren Leukoverbindungen beziehen. Das von Mohr vorgeschlagene Verfahren, mit Ferriammoniaksulfat zu titriren, ist ebenso wenig genau wie jene Entfärbungsmethoden. Die beste Methode ist noch die jodometrische, aber dabei zeitraubend. Verfasser hat nun in besonderen Versuchen gefunden, dafs Ferrikaliumcyanid und Zink auf Bisulfit nach folgender Gleichung einwirken:

$$\text{I. } 4\,NaHSO_3 + Zn + K_6Fe_2Cy_{12} = K_6Na_2Fe_2Cy_{12} + ZnNa_2(SO_3) + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist nicht zweckmäfsig, hierbei das Zink durch Eisen oder Aluminium zu ersetzen, da diese Metalle zu schwer in Lösung gehen. Zur Bestimmung wird die Bisulfitlösung neutralisirt und mit Kaliumferricyanid im Stickstoffstrom mit etwas Ferrosulfat als Indicator titrirt. Nach obiger Gleichung entsprechen also 657,7 g Kaliumferricyanid 173,8 g Natriumbisulfit. *Mr.*

L. Rürup. Volumetrische Schwefelsäurebestimmung in der rohen Salzsäure[2]. — Rohe Handelssalzsäure darf für bestimmte Zwecke, wie z. B. beim Verzinken von eisernen Gegenständen, nicht mehr als 1,5 Proc. SO_3 enthalten. Zur Betriebscontrole der Handelssalzsäure umgeht Verfasser die zeitraubende gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure und wendet dabei ein Verfahren an, welches der Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl mittelst der Schleudermaschine nachgebildet ist. Hier wie dort werden kleine Glasröhren nach der Menge des Niederschlages von Baryumsulfat empirisch geaicht. Verfasser behauptet, dafs nach dieser Methode die Differenzen gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung nie mehr als 0,05 Proc. betragen. *Mr.*

J. F. Sleeper. Ueber die Fällung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Kieselsäure und zersetzende Wirkung von Fluorwasserstoffsäure auf das erstere[3]. — Es ist behauptet worden, dafs man kieselsäurehaltige Baryumsulfatniederschläge durch Abdampfen mit Fluorwasserstoffsäure davon befreien könne, ebenso glaubte man, dafs die Kieselsäure aus dem Schmelzprocefs zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten mit Baryumchlorid ausgefällt würde. Verfasser hat nun bei seinen ausführlichen Untersuchungen gefunden, dafs eine Fällung der löslichen Kieselsäure, wie sie auch bei der Schmelze der Pyrite vorkommt (4 bis 5 Proc.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 36—45. — [2]) Chemikerzeit. 18, 225. — [3]) Chem. News 69, 63—64.

der Gesammt-Kieselsäure) nicht stattfindet. Diese lösliche Kieselsäure fällt weder durch Salzsäure, Natriumcarbonat, Ammoniak noch durch Baryumchlorid, sie geht auch nicht in den Baryumsulfatniederschlag. Ferner zeigt Verfasser, dafs Fluorwasserstoffsäure das Baryumsulfat nicht unangegriffen läfst, sondern dafs bei der Behandlung damit Gewichtsverluste eintreten. Es bedarf schon gröfserer Mengen freier Schwefelsäure, um eine solche Zersetzung zu verhindern. *Mr.*

H. Droop Richmond. Gehaltsbestimmung von Schwefelsäure [1]). — Pickering und Lunge u. Isler haben gleichzeitig Tabellen über die Dichten von Schwefelsäure verschiedener Concentration veröffentlicht, die nicht unwesentlich von einander differiren. Verfasser hat eine Reihe von Schwefelsäuren neu bestimmt und findet folgende Werthe:

Stärke aus der Verdünnung berechnet	Dichte
94,92	1,83995
93,48	1,8358
92,88	1,8334
92,03	1,8303
91,76	1,8289.

Der Fehler der Dichtebestimmungen beträgt ± 0,0002. Die Dichten stimmen weit besser mit den von Pickering gefundenen Werthen, als mit denen von Lunge und Isler. Dies führt Verfasser auf die ungenaue titrimetrische Methode zurück, die von Lunge angewendet wurde und deren Fehlergrenze von diesem selbst auf ± 0,1 Proc. angegeben wird. Es ist richtiger, die Schwefelsäure in Form des Ammoniumsulfats zu wägen. *Mr.*

F. A. Gooch und J. Howland. Ueber die jodometrische Bestimmung der Tellursäure [2]). — Von Brauner ist nachgewiesen worden, dafs überschüssiges Jod in alkalischer Lösung Tellur bei Siedehitze vollkommen zu oxydiren vermag. Da dieser Ueberschufs an Jod jedoch schwer zu schätzen ist, ist darauf keine Bestimmungsmethode des Tellurs zu gründen. Auch die umgekehrte Reaction, Tellursäure durch Reduction mit JH zu bestimmen, liefs sich nicht ausführen, da die Reduction stets über die tellurige Säure hinausgeht. Da das Aequivalentgewicht des Tellurs nach den Arbeiten von Brauner je nach der Bestimmungsmethode und der Darstellung des Materials aufserordentlich wechselt, wurde die verwandte TeO_2 mit Kaliumpermanganat

---

[1]) Chem. News 69, 239. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 131—134.

oxydirt und daraus das Atomgewicht des Te zu 127 ermittelt. Während also das Kaliumjodid zu energisch wirkt, läfst sich mit KBr die Reduction zur tellurigen Säure glatt durchführen. Das Brom wird genügend abdestillirt, setzt Jod in Freiheit, worauf mit Thiosulfat titrirt wird. *Mr.*

Stickstoff, Luft. — William H. Oates. Versuche zur Bestimmung der Schwefelverbindungen in der Luft [1]. — Bei der Untersuchung der Atmosphäre von Sheffield hat der Verfasser festgestellt, dafs keine der üblichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in der Luft durch Oxydation mit Permanganat, Jod, Superoxyde genügt, um mit Sicherheit allen Schwefel oxydiren und festhalten zu können. *v. Lb.*

Carl Arens. Quantitative Staubbestimmungen in der Luft nebst Beschreibung eines neuen Staubfängers [2]. — Verfasser hat die staubhaltige Luft geschlossener Räume mit Hülfe einer blasebalgähnlichen Vorrichtung durch ein Wattefilter gesaugt und letzteres gewogen. Es fanden sich in 1 cbm Luft in

einem Wohnzimmer	keine wägbare Menge Staub
dem Laboratorium des hyg. Inst. in Würzburg	1,4 mg
einem Schulzimmer während des Unterrichts	8 „
einer Rofshaarspinnerei mit Exhaustoren	10 „
einem Sägewerk	15 – 17 mg
einer Kunstwollfabrik (Reifsraum)	7 mg
„ „ (Schneidraum)	20 „
einer Mahlmühle	22—28 mg
einer Eisengiefserei, je nach der Arbeit	1,5—28 „
einer Schnupftabakfabrik	16—72 „
einer Cementfabrik	130—224 mg

Die abgelagerten Staubmengen wurden sowohl mikroskopisch, als auch durch Impfversuche weiter geprüft. Versuche im Freien zeigten, dafs sich aus Luftmengen bis zu 500 Liter im Allgemeinen keine wägbaren Staubmengen absondern liefsen; für solche Verhältnisse wurde der Staub gewogen, der sich auf eingefetteten Bechergläsern von bekannter Oberfläche während einer bestimmten Zeit abgesetzt hatte, und das zugehörige Luftmafs aus der Windgeschwindigkeit annähernd berechnet. Derartige, 16 Monate lang in Zwischenräumen von etwa 10 Tagen angestellte Versuche zeigten den vorwiegenden Einflufs der Bodenfeuchtigkeit auf den Staubgehalt der freien Luft; die Windstärke machte sich erst in zweiter Linie geltend; bei feuchter Bodenoberfläche wurden

[1] Chem. News 70, 280. — [2] Arch. Hyg. 21, 325—358.

0 bis 0,09 mg, bei trockener 0,01 bis 2 mg aus dem Cubikmeter Luft erhalten. Im Anschlufs an diese Versuche hat Verfasser in Gemeinschaft mit dem Ingenieur Lamb eine Vorrichtung angegeben, welche die Reinigung der Luft von gröfseren Staubmengen ohne erhebliche Beeinträchtigung ihrer Geschwindigkeit bezweckt und eine Nachbildung der Einrichtung der menschlichen Nase darstellt. Ihre Wirksamkeit beruht auf der Erzeugung vielfacher Wirbelströmungen in der Nähe rauher, feucht zu erhaltender Flächen. Ein nach diesen Grundsätzen eingerichteter Staubfänger vor den Austrittsöffnungen der Exhaustoren einer Rofshaarspinnerei bewährte sich gut; selbst bei vorübergehender Einstellung der Berieselung wurden 87 Proc. der eintretenden Staubmenge zurückgehalten. *Kw.*

L. L. de Koninck. Nachweis des Ammoniaks mit Nefsler'scher Lösung[1]. — Die vom Verfasser in einer früheren Mittheilung (JB. f. 1893, S. 2066) ausgesprochene Ansicht, dafs Alkohol einen wesentlichen Einflufs auf die Empfindlichkeit des Nachweises von Ammoniak mittelst Nefsler's Reagens ausübt, ist von Neumann (JB. f. 1893, S. 2066) bestritten worden. Verfasser hat deshalb seine Versuche wiederholt, indem er besonders Werth auf die Beantwortung der Fragen legte: 1. Was versteht man unter Spuren von Ammoniak? 2. Welcher Unterschied ist zwischen einer deutlichen und einer ganz deutlichen Reaction und 3. In welchem Verhältnifs wandte Neumann das Reagens an? Verfasser bereitete nach den beiden von Fresenius angegebenen Methoden das Nefsler'sche Reagens, indem er in dem einen Falle von Quecksilberjodid, im anderen von Quecksilberchlorid ausging. Gleichzeitig führte Verfasser auch Versuche aus mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid. Als Versuchslösungen wurde eine alkoholische Lösung von Ammoniak verwendet, die im Cubikcentimeter 0,0086 g NH_3 enthielt; 10 ccm dieser Lösung wurden einerseits mit Wasser, andererseits mit absolutem Alkohol auf 500 ccm verdünnt. In einer Tabelle sind dann die Resultate, die mit den beiden verschieden bereiteten Lösungen von Nefsler's Reagens und mit einer wässerigen Lösung von Mercurichlorid mit den beiden Lösungen von Ammoniak erhalten wurden, zusammengestellt und wird durch diese Untersuchungen die schon früher gemachte Beobachtung bestätigt, dafs Mercurichlorid mit Ammoniak sowohl in wässeriger als alkoholischer Lösung reagirt, doch ist die Reaction bedeutend weniger

[1] Chem. News 69, 220—222.

empfindlich bei gleicher Ammoniakmenge als die normale Reaction mit Nefsler's Reagens. Die normale Reaction des Nefsler'schen Reagens wird ferner durch Alkoholzunahme verschlechtert, so dafs selbst ein Sechstel Alkohol genügt, um das Auftreten der Fällung beträchtlich zu verändern. *Tr.*

Louis Ilosvay de Nagy Ilosva. Colorimetrische Ammoniakbestimmung[1]). — Für die Bestimmung des Ammoniaks mittelst des Wolff'schen Colorimeters ist zu beachten, dafs die Farbenintensität, die man mit Nefsler'schem Reagens erreichen kann, abhängig ist von der Beschaffenheit des Reagens. Verfasser stellt es dar, indem er 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser löst, zu der wenig erhitzten Lösung 3 g Quecksilberjodid zufügt, nach dem Erkalten abermals 3 g Quecksilberjodid zusetzt, dann 20 ccm Wasser und nach dem Filtriren schliefslich zu 20 ccm der Flüssigkeit noch 30 ccm 20 proc. Kaliumhydroxyd. Die so bereitete Lösung ist etwas gelblicher, als die von Hadow-Miller beschriebene, jedoch bedeutend empfindlicher. Auf die 110 ccm fassenden Cylinder des Wolff'schen Colorimeters verwendete Verfasser 1 ccm von dem beschriebenen Reagens und konnte so 0,02 mg Ammoniak noch in 110 ccm erkennen. Da es nicht zweckmäfsig ist, Lösungen, die mehr als 0,1 mg Ammoniak in 110 ccm enthalten, zu verwenden, so empfiehlt es sich, concentrirtere Lösungen zu verdünnen. Verdünnt man jedoch eine bereits mit dem Reagens versetzte gefärbte Flüssigkeit, so tritt eine theilweise Zersetzung der durch das Reagens erzeugten Verbindung ein und man findet zu niedere Resultate. *Bestimmung der salpetrigen Säure mit dem Colorimeter.* Verfasser hat zu diesem Zwecke die Methoden von Trommsdorff und von Krüfs auf ihre Brauchbarkeit geprüft, hat jedoch hierbei Mängel gefunden. Er hält das Griefs'sche Reagens für geeigneter und kommt zu dem Schlufs, dafs dasselbe in essigsaurer Lösung zur Bestimmung der salpetrigen Säure benutzt werden kann. Am besten und sichersten läfst es sich verwenden in Lösungen, die 0,05 bis 0,01 mg salpetrige Säure enthalten. Bei stärkeren Lösungen kann man verdünnen, da Wasser nicht zersetzend auf den Farbstoff wirkt. Man kann dieses Verfahren zur Bestimmung von salpetriger Säure in natürlichen Wässern benutzen. *Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure mit dem Colorimeter.* Um beide Säuren neben einander zu bestimmen, ermittelt man in einem Theile der Lösung mit Griefs'schem Reagens die salpetrige Säure, alsdann reducirt man nach Ulsch die salpetrige und

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 216—226.

Salpetersäure mit reducirtem Eisen und Schwefelsäure zu Ammoniak. Zieht man jetzt das der salpetrigen Säure entsprechende Ammoniak von der Gesammtmenge ab, so bleibt das Ammoniak übrig, das durch Reduction der Salpetersäure sich gebildet hat. Das bei der Reduction gebildete Ammoniak destillirt man ab und bestimmt dann die Menge desselben im Colorimeter. Diese Methode hat den Nachtheil, dafs das reducirte Eisen des Handels nicht chemisch rein ist, sondern in Berührung mit Schwefelsäure auch Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoff entwickelt. Schwefelwasserstoff geht bei der Destillation des Ammoniaks nicht über, wohl aber Phosphorwasserstoff und Kohlenwasserstoff, die dann die normale Reaction des Nefsler'schen Reagens beeinflussen. Man kann das vermeiden, wenn man 200 bis 300 ccm der Lösung destillirt, bevor man sie mit Kalilauge gemischt hat. Wenn das nicht möglich ist, säuert man das destillirte Wasser mit wenig Schwefelsäure an, verdünnt und entfernt die Gase, welche die Reaction verhindern, indem man zwei Drittel des Wassers destillirt und dann nach Zusatz von Kalilauge nochmals destillirt. *Tr.*

Heinrich Tichauer. Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakausbeute bei der trockenen Destillation verschiedener Brennstoffe[1]). — Gegenüber den Ammonsalzen spielt der Chilesalpeter unter den stickstoffhaltigen mineralischen Düngemitteln bei Weitem die erste Rolle. Würde es gelingen, den in den Brennstoffen enthaltenen Stickstoff vollständig auszunutzen, d. h. in Form von Ammoniak zu gewinnen, so würde Ammonsulfat dem Salpeter vielleicht mit Erfolg Concurrenz machen können. Nach Foster sind von 100 Thln. Stickstoff in der Kohle entwickelt: als Ammoniak 14,5, als Cyan 1,56, N im Koks 48,68, Rest unbestimmt 35,26. Verfasser giebt ferner eine tabellarische Uebersicht an verschiedenen Kohlensorten über den Gesammtstickstoff in Procenten 0,52 bis 1,50, die Menge desselben in dem Koks 0,23 bis 1,02 und die Menge des verflüchtigten Stickstoffs 0,20 bis 0,59 nach Schilling an. Um den im Koks gebundenen Stickstoff zu gewinnen, haben Cooper und Schilling die Kohle mit $2^1/_2$ Proc. Kalk vermischt, wodurch man im Mittel 15 Proc., im Maximum 20 Proc. NH_3 gewinnt. Letztere Ausbeute wird vermehrt, wenn man bei der trockenen Destillation Wasserdampf über den glühenden Koks leitet. Foster erhielt so aus 100 Thln. N im Koks

[1]) J. f. Gasbel. 1894, S. 363—368 u. 381—385; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 260—261 u. 396.

61,6 Proc. Stickstoff als Ammoniak, in dem zurückgebliebenen Koks 35,0 Proc., als Rest unbestimmt 3,4 Proc. Von grofser Bedeutung ist die angewandte Temperatur hierbei. Ueber die Zersetzung des Ammoniaks bei höherer Temperatur sind nähere Angaben in einer Abhandlung von Ramsay und Young enthalten. Die patentirten Verfahren von Trevet, Beilby, H. Simon und Watson-Smith beruhen auf demselben Principe, während Rickmann und Thompson einen Theil des Stickstoffs in Ammoniak überführen, indem sie Luft und Wasserdampf zusammen durch ein Kohlenfeuer leiten. Mond hat nun durch seine Untersuchungen dargethan, dafs man mit Dampf allein bei mäfsiger Temperatur zweimal so viel Ammoniak erzielt als bei gleichzeitiger Anwendung von Luft. Der von Mond construirte Apparat gestattet den unzersetzten Wasserdampf wiederzugewinnen und die Hitze der Gase, die den Generator verlassen, zur Dampferzeugung auszunutzen. Es wird ca. die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak gewonnen, d. h. 32 kg Sulfat pro 1 Tonne Brennstoff. Versuche über die Gewinnung von Ammoniak aus Torf sind von Lencauchez und H. Grouven ausgeführt, besitzen jedoch nach der Ansicht des Verfassers keine Bedeutung. Im Anschlufs an diese Untersuchungen hat sich Verfasser mit der Bestimmung des Stickstoffgehaltes und der Ammoniakgewinnung aus Torf, böhmischen Braunkohlen, Saarkohle und englischer Anthracitkohle befafst. Der Stickstoffgehalt dieser Brennmaterialien, berechnet auf brennbare Substanz, schwankt zwischen den Grenzen von 1 bis 2 Proc., er steigt von den älteren zu den jüngeren Brennstoffen. Die Menge des bei der trockenen Destillation erzeugten Ammoniaks betrug für 100 g Substanz zwischen 0,17 und 0,58 g, auch hier lieferten die jüngeren Brennstoffe mehr wie die älteren. Zwischen dem flüchtigen und fixen Stickstoff wurden ziemlich grofse Unterschiede erkannt. Aufser dem Torf, welcher 35,7 Proc. NH_3 lieferte, entstanden im Allgemeinen aus 100 Thln. Stickstoff 13 bis 24 Proc. Ammoniak. Behandelt man, wie oben schon erläutert, den Koks bei einer Temperatur von 800 bis 900° mit Wasserdampf, so erhält man bis zu 85 Proc. Ammoniak. *Tr.*

L. L. de Koninck. Ueber die Zusammensetzung des technischen Ammoniumcarbonats[1]. — Entgegen der allgemeinen Annahme, dafs das kohlensaure Ammon des Handels eine Verbindung von saurem kohlensauren Ammon und carbaminsaurem Ammon ist, zeigt Verfasser, dafs das genannte Salz des Handels

[1]) Monit. scientif. [4] 8, 420—421.

icht immer diese Zusammensetzung aufweist. Eine von ihm
ıalysirte Handelsprobe erwies sich als nahezu reines saures
ohlensaures Ammon, während eine andere Handelsprobe als ein
emenge von Ammoniumbicarbonat und carbaminsaurem Ammon
kannt wurde. Es können also zwei ganz verschiedene Producte im
andel unter dem Namen „kohlensaures Ammon" vorkommen. *Tr.*

Stickstoffbestimmung [1]). — Die Arbeit ist eine Zusammen-
ellung der officiellen Analysenmethoden, die von der Versamm-
ıng der Agricultur-Chemiker zu Chicago angenommen sind. Es
nd bei den einzelnen Methoden die Apparate, Reagentien, sowie
ie Manipulationen beschrieben. Berücksichtigt sind die Kjel-
ahl'sche Methode, wie sie bei Abwesenheit von Nitraten aus-
eführt werden soll, und dieselbe Methode bei Anwesenheit von
itraten, ferner die Gunning-Methode, die Ruffle-Methode und
ie Natronkalkmethode. *Tr.*

Emilio Cavazzani und Angelo Ceccono. Die Methoden
on Kjeldahl-Willfarth und von Stock [2]). — Wenn man die
ethode von Stock zur Bestimmung des Stickstoffs in organi-
hen Substanzen anwendet, so ist die Oxydation in viel kürzerer
eit erreicht, als wenn man die Kjeldahl'sche Methode oder
ie Modification von Willfarth benutzt. Nach Stock oder,
ie es richtiger heifsen müfste, Kjeldahl-Stock-Zay, wird die
ıbstanz mit concentrirter Schwefelsäure (1,840) unter Zusatz
on 5 g Mangansuperoxyd Anfangs mit kleiner Flamme, schliefslich
it stärkerer Flamme bis zum Eintritt einer grünen Färbung zer-
ört, dann bringt man die Flüssigkeit in einen Destillationskolben,
eutralisirt und destillirt über in eine saure Lösung von bekanntem
ehalte; Lackmus- oder Cochenilletinctur verwendet man als
ıdicatoren. Um während der Destillation Stofsen zu vermeiden,
tzt man Talkpulver zu. Verfasser haben nun beide Methoden
it einander verglichen, zunächst die Dauer der Oxydation er-
ittelt. Nach Kjeldahl-Willfarth darf man die Oxydation als
eendigt ansehen, wenn sich die trübe Flüssigkeit klärt und farb-
s wird, nach Stock, wenn die Anfangs braune Farbe der Flüssig-
eit in grün umschlägt (bei Blut, Urin und Milch beobachtet man
bweichungen). Bei Blut tritt in vier oder fünf Minuten die grüne
ärbung ein, während nach Kjeldahl-Willfarth eine Stunde
enigstens hierzu nothwendig ist, bei Urin ist die Zeitdifferenz
eringer. Im zweiten Theile der Arbeit geben Verfasser eine

[1]) Chem. News 69, 187—190. — [2]) Annali chim. e farmacologica 20,
—93.

tabellarische Uebersicht über die Versuchsresultate. Blut verschiedener Provenienz, Milch, Eiweifs, Urin wurden nach beiden Methoden auf ihren Stickstoffgehalt geprüft. Im Allgemeinen ergaben die Resultate nach Stock etwas niedere Werthe als nach Kjeldahl, nur in einem Falle betrug die Menge des Stickstoffs nach Stock etwas mehr als nach Kjeldahl. Die Differenz der Ergebnisse nach beiden Methoden ist nicht für alle Substanzen gleich; am geringsten ist sie bei Milch, gröfser bei Blut und Urin, indem sie bei einer Bestimmung im Blut sich sogar bis 0,238 erhebt. Verfasser haben nun ferner versucht, ob sich dieser Verlust an Stickstoff vermeiden lasse, wenn man die Oxydationszeit verlängert, doch auch dies führte nicht zum gewünschten Ziele. Verfasser sind deswegen der Ansicht, dafs bei biologischen Untersuchungen die Methode Kjeldahl-Willfarth im Allgemeinen wegen ihrer Genauigkeit und Sauberkeit vorzuziehen ist, während man sich der Methode von Stock speciell bei der Analyse der Milch bedienen wird. *Tr.*

C. E. Zay. Bestimmung des organischen Stickstoffs nach der Methode von Stock[1]. — Verfasser bespricht die Methode von Stock, die als Modification der Kjeldahl'schen Methode anzusehen ist und darin besteht, dafs man die Substanz mit Schwefelsäure (1,84) und fein gepulvertem Mangansuperoxyd zerstört. Verfasser schlägt nun vor, für 1 bis 2 g Substanz nicht, wie Stock angiebt, 10, sondern 20 ccm Schwefelsäure und 5 g Braunstein von 90 Proc. zu verwenden. Sowohl nach Stock als auch nach den Erfahrungen des Verfassers ist der Endpunkt bei der Reaction erreicht, wenn eine grüne Färbung in der zerstörten Masse auftritt. Durch Zay's Versuche wird auch die schon von Stock betonte Thatsache bestätigt, dafs die Reaction nach der Stock'schen Methode viel rascher vor sich geht als nach Kjeldahl. Zay hat nun eine Reihe von Analysen ausgeführt, indem er dieselbe Substanzmenge und dieselbe Braunsteinmenge anwandte, an Stelle der concentrirten Schwefelsäure aber die von Kreufsler vorgeschlagene Säure (H_2SO_4, die im Liter 200 g P_2O_5 enthält) benutzte. In diesem Falle, also bei Anwendung von Kreufsler'scher Säure, verlief die Reaction weniger rasch als mit der concentrirten Säure allein. Verfasser fafst seine Versuchsergebnisse zusammen in Tabellen und kommt zu dem Schlusse, dafs die nach Kjeldahl-Stock erhaltenen Resultate übereinstimmen mit den nach der Methode Kjeldahl erhaltenen und dafs bei

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 22—31.

gleichen Resultaten die Modification von Stock den grofsen Vortheil besitzt, dafs die Operationszeit in Folge der rascheren Einwirkung der Säure abgekürzt wird. *Tr.*

L. L. de Koninck. Ueber einen constanten Fehler der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen u. s. w. durch Wägung des beim Glühen von Ammoniumplatinchlorid verbleibenden Platinmetalles[1]). — Verfasser weist darauf hin, dafs, wenn man auch bei den meisten analytischen Arbeiten eine Reduction der durch Wägung gefundenen Werthe auf den luftleeren Raum für überflüssig hält, da der durch die Unterlassung bedingte Fehler zu unbedeutend ist, sich andererseits doch eine kleine Fehlerquelle ergiebt, wenn man bei der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, sofern man den Stickstoffgehalt aus dem Platingehalte des Platinsalmiaks berechnet, diese Reduction unterläfst. Verfasser giebt hierfür ein Beispiel und zeigt, dafs für eine Substanz, die z. B. 10,0 Proc. Stickstoff enthält, man 10,1 Proc. finden würde. Bei genauen Analysen sollte man daher von der gefundenen Procentzahl 0,1 abziehen. *Tr.*

Gerlach und Süvern. Ueber Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl in Futtermitteln[2]). — Es ist behauptet worden, dafs bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl bei Baumwollsaatmehlen eine zwei- bis dreistündige Kochdauer mit concentrirter Schwefelsäure nicht genügend sei und dafs man andererseits schon durch zwei- bis dreistündiges Kochen bei Anwendung einer mit Phosphorsäureanhydrid versetzten Schwefelsäure richtige Resultate erhielte. Verfasser kommen nun auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Ergebnifs, dafs es einerseits unnöthig ist, an Stelle der reinen Schwefelsäure eine mit Phosphorsäureanhydrid versetzte Säure zu verwenden, und dafs andererseits auch bei Baumwollsaatmehlen eine zwei- bis dreistündige Kochdauer genügt. Es ist im Durchschnitt noch kein zehntel Proc. Stickstoff, der bei längerer Kochdauer mehr gefunden wurde, und aller Wahrscheinlichkeit nach entstammt diese minimale Stickstoffmenge nicht einmal Eiweifsstoffen, sondern anderen Verbindungen, deren Stickstoff nur sehr schwierig nach der Kjeldahl'schen Methode in Ammoniak übergeführt wird und bei der Ernährung wohl kaum eine Rolle spielt. *Tr.*

Emil Haselhoff. Zur Bestimmung des Stickstoffs im Guano[3]). — Verfasser hat bei Stickstoffbestimmungen im Guano

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1816. — [2]) Daselbst, S. 1902—1903. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 1894, S. 289—292.

die Beobachtung gemacht, dafs die Jodlbaur'sche Methode mit Phenolschwefelsäure selbst bei Anwendung der von A. Süllwald angegebenen Vorsichtsmafsregeln bisweilen zu niedrige Resultate liefert. Er hat deshalb die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: 5 g Guano wurden auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf 250 ccm gefüllt und in je 25 ccm der Salpeter- und Ammoniakstickstoff nach Ulsch und in dem auf dem Filter verbleibenden Rückstand der organisch gebundene Stickstoff nach Kjeldahl ermittelt. Verfasser hat nun nach der Jodlbaur'schen Methode, sowie nach der oben erwähnten Methode eine gröfsere Reihe von rohen und aufgeschlossenen Guanosorten untersucht. In einzelnen Fällen war die Differenz zwischen beiden Methoden eine sehr geringe, in vielen Fällen war die Differenz jedoch sehr grofs. Da der Gedanke nahe lag, dafs die zu niedrig gefundenen Werthe der Jodlbaur'schen Methode von einem höheren Salpetersäuregehalt der Proben herrühren, so hat Verfasser in diesen Proben das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia getrennt bestimmt und die Salpetersäure aus der Differenz berechnet. Die aus den Analysen sich ergebenden Zahlen bieten jedoch für die ausgesprochene Vermuthung keinen Anhalt. Die Annahme von J. König, dafs die Feuchtigkeit der Guanoproben die Ursache der Fehlerquelle sein könne, konnte gleichfalls nicht durch die Versuche des Verfassers als erwiesen angesehen werden. Da die Befunde nach der combinirten Ulsch-Kjeldahl'schen Methode jedenfalls als richtig gelten müssen, so dürfte eine Prüfung der Jodlbaur'schen Methode als dringend nothwendig erscheinen. *Tr.*

Mats Weibull. Weitere Beiträge zur Analyse von Fischguano, Poudrette und dergleichen Substanzen [1]). — Verfasser, der schon früher bei Fischguano, Dünger u. s. w. die Kjeldahl'sche Methode zur gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoff- und Phosphorsäuregehaltes empfohlen hat, ein Verfahren, das übrigens auch O. Lange benutzt hat, zeigt an einer Analyse von Torfmullpoudrette, dafs man nach dieser Methode auch noch die Calciumbestimmung ausführen kann, wenn man eine gröfsere Menge von Substanz in Arbeit nimmt. *Tr.*

Martin Krüger. Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in Benzol-, Pyridin- und Chinolinderivaten nach der Kjeldahl'schen Methode [2]). — Das vom Verfasser vorgeschlagene Verfahren besteht darin, dafs man die zu analysirende Substanz in 20 ccm concentrirter

[1]) Chemikerzeit. 18, 31—32. — [2]) Ber. 27, 609—613.

Schwefelsäure, wenn nöthig, unter gelindem Erwärmen löst und nach dem Erkalten der Lösung feingepulvertes Kaliumbichromat in Portionen von 0,5 g zugiebt, und zwar ungefähr 0,5 g Salz im Ganzen mehr, als die zur vollständigen Oxydation der Substanz berechnete Menge beträgt. Nach dem Eintragen des Bichromates erhitzt man erst auf dem Wasserbade und schliefslich noch zehn Minuten unter öfterem Umschütteln auf einem Drahtnetz über kleiner Flamme. Das Ende der Oxydation ist an der rein grünen Farbe des Gemisches zu erkennen; die Oxydationszeit beträgt 15 bis 30 Minuten im Ganzen. Die Destillation wird dann in der bekannten Weise ausgeführt, und es empfiehlt sich, zur Verhinderung des Stofsens Talcum zu verwenden. *Tr.*

E. Garrigues. Ueber die Gunning'sche Methode der Bestimmung des gesammten Stickstoffs in Düngemitteln[1]. — Verfasser hat bei nitrathaltigen, stickstoffhaltigen Substanzen die Gunning'sche Methode mit derjenigen von Scovell-Kjeldahl verglichen. Er erhielt hierbei nach der Gunning'schen Methode immer zu niedere Resultate. Der Hauptfehler, als er nach der Vorschrift arbeitete, lag darin, dafs das Kaliumsulfat zu früh zugegeben wurde. Am besten verfährt man so, dafs man die Salicylsäuremischung (30 ccm H_2SO_4 auf 1 g Salicylsäure) direct zu der Probe in die Flasche giebt, gut schüttelt, nach 15 Minuten langem Stehen das Thiosulfat in mehreren Antheilen unter gutem Schütteln und schliefslich das Kaliumsulfat zufügt. Von dem Thiosulfat giebt man erst dann wieder einen neuen Krystall zu, wenn der erste gelöst ist. Trotz dieser Vorschrift sind aber die gefundenen Werthe immer noch etwas zu niedrig. *Tr.*

A. L. Winton. Ueber die Gunning-Kjeldahl'sche Methode und eine in Gegenwart von Nitraten anwendbare Modification derselben[2]. — Bei der bekannten Gunning'schen Methode wird die organische Substanz mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat zerstört. Die Methode, die von verschiedenen Autoren an allen möglichen stickstoffhaltigen Substanzen, die frei von Nitraten waren, erprobt ist, liefert zuverlässige Resultate, zuweilen sogar bessere als die Methode von Kjeldahl. Sie ist anwendbar mitunter auch in solchen Fällen, wo die Kjeldahl-Methode im Stiche läfst, z. B. bei Morphin, Chinin, Indigo u. s. w. Ein Nachtheil, den jedoch die Gunning-Methode besitzt, ist das Schäumen, welches beim Beginne des Erhitzens eintritt. Wendet

[1] Amer. Chem. Soc. J. **16**, 795—799. — [2] Connectic. agric. exper. stat. 1893, S. 171—174.

man jedoch einen 500 ccm-Kolben an, den man später gleich zur Destillation verwenden kann, so verursacht dieses Schäumen keine grofse Störung. Man verwendet bei dieser Methode 18 g Kaliumsulfat und 20 ccm Schwefelsäure. Verfasser hat nun gefunden, dafs, wenn man statt reinen Kaliumsulfats die im Handel als „hochgradiges Kaliumsulfat“ vorkommende Marke benutzt, man am besten zum Ziele kommt. Verfasser hat auch die Gunning-Methode für solche Substanzen brauchbar gemacht, die Nitrate enthalten. Zu diesem Zwecke wird die Substanz (0,5 bis 1 g) mit 30 ccm Scovell's Salicylsäuremischung (30 ccm Schwefelsäure und 2 g Salicylsäure) in einem Kolben von 600 ccm Inhalt unter häufigem Umschütteln zwei Stunden lang digerirt; man fügt dann allmählich Zinkstaub zu und erhitzt erst gelinde, schliefslich nach einigen Minuten bis zum Kochen. Man fügt alsdann 10 bis 12 g Kaliumsulfat zu und fährt mit Erhitzen fort, bis die Lösung farblos ist. Nach dem Erkalten wird die Mischung fest, man giebt Wasser unter Schütteln hinzu und destillirt nach Zusatz von Aetznatron in der üblichen Weise. *Tr.*

G. Lunge und A. Lwoff. Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren [1]). — Nach diesbezüglichen Versuchen der Verfasser soll die von Lunge empfohlene Diphenylaminprobe zum Nachweise von Stickstoffsäuren empfindlicher sein als die Probe von Wagner. Lunge benutzt eine Lösung, die 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure und 20 ccm Wasser enthält. Die Anwesenheit von Stickstoffsäuren wird daran erkannt, dafs die Berührungszone der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Diphenylaminlösung kornblumenblau sich färbt. Die specifisch schwerere Flüssigkeit bringt man immer zu unterst bei dieser Prüfung. Eine quantitative colorimetrische Bestimmung ist mittelst Diphenylamin unmöglich, doch gelingt eine solche für Salpetersäure, wenn man Brucin, und für salpetrige Säure, wenn man Griefs'sches Reagens verwendet. Die zur Prüfung dienende Brucinlösung enthält 0,2 g Brucin in 100 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure, und man läfst dieselbe, um einen raschen Farbenwechsel zum beständigen Schwefelgelb zu erzielen, bei 70 bis 80° auf das Untersuchungsobject vor der colorimetrischen Prüfung einwirken. Zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure verwenden Verfasser das Griefs'sche Reagens, das sie bereiten, indem sie 0,1 g α-Naphtylamin in 100 ccm Wasser durch Kochen lösen, dann 5 ccm Eisessig und schliefslich

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 345—350.

eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser dazugeben. Eine zuweilen auftretende Rothfärbung der Flüssigkeit läfst sich durch Zinkstaub beseitigen. 1 cm von Reagens zeigt $^{1}/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach zehn Minuten schon ganz deutlich an. Als Vergleichsflüssigkeit wird eine Nitrosylschwefelsäure benutzt, die bereitet wird, indem man 0,0493 reines Natriumnitrit in 100 ccm Wasser löst und von dieser Lösung 10 ccm zu 90 ccm reiner Schwefelsäure fügt. Bei der Prüfung von Schwefelsäure auf salpetrige Säure giebt man nun 1 ccm Reagens in jeden der beiden Colorimetercylinder, verdünnt mit 40 ccm Wasser, setzt ca. 5 g festes Natriumacetat zu und 1 ccm der Vergleichsflüssigkeit in den einen, in den anderen Cylinder 1 ccm der auf salpetrige Säure zu prüfenden Schwefelsäure neben Natriumacetat und vergleicht die Farben nach einiger Zeit. Sind nur wässerige Lösungen auf salpetrige Säure zu prüfen, so kann das meist unmittelbar nach Zusatz des Reagens erfolgen. *Tr.*

Martin Krüger. Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten, Nitro- und Nitrosoverbindungen auf nassem Wege[1]. — Es werden die Nitro- bezw. Nitrosoverbindungen und Nitrate reducirt und dann die erhaltenen Amidoverbindungen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt (Vgl. S. 2444). Als Reductionsmittel benutzt Verfasser eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür (150 g Zinn im Liter enthaltend) und Zinnschwamm, den er aus Zinnchlorür mittelst Zink fällt. Die zu analysirende Substanz (0,2 bis 0,3) wird mit 20 ccm Wasser bezw. Alkohol, sowie mit 10 ccm Zinnchlorürlösung und 1,5 g Zinnschwamm bis zur vollständigen Entfärbung des Gemisches und bis zur Lösung des Zinns erwärmt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit bezw. nach dem Verjagen des Alkohols dampft man unter Zusatz von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure bis zur reichlichen Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen ein und oxydirt nach dem Erkalten mit Kaliumbichromat. Bei Nitraten fällt diese Oxydation selbstverständlich weg. *Tr.*

L. L. de Koninck. Eine neue Ausführungsweise der Schlösing'schen Salpetersäurebestimmungsmethode[2]. — Da nach der bekannten Schlösing'schen Methode grofse Aufmerksamkeit nöthig ist, um den Apparat richtig handhaben zu können, so schlägt Verfasser eine Modification des Apparates vor. Zur Herstellung desselben benutzt man ein Fractionirkölbchen (200 bis 300 ccm), dessen seitliches Rohr nach oben gebogen und mittelst Schlauch,

[1] Ber. 27, 1633—1635. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 33, 200—205.

der durch Schraubenquetschhahn verschliefsbar ist, mit einem Trichter verbunden ist. Im Halse des Kolbens ist das nach unten gebogene Gasentbindungsrohr mittelst Kautschukstopfens befestigt; die Niveaudifferenz vom oberen bis zum unteren gebogenen Ende des Rohres beträgt ca. 75 bis 80 cm. Das untere Ende des Rohres ist mit einer besonderen Vorrichtung versehen, die sich schwer in Kürze beschreiben läfst, es sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen. Durch einen Quecksilberabschlufs und die grofse Länge des Gasentbindungsrohres wird bei nicht genügender Aufmerksamkeit bei Handhabung des Apparates ein Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Kolben verhütet. Bei der Ausführung der Bestimmung bringt Verfasser in den Kolben 40 ccm concentrirte Eisenchlorürlösung und vertreibt durch Erhitzen völlig die Luft aus dem Apparate. Ist alle Luft verdrängt, so entfernt man die Flamme, bringt in den Trichter das concentrirte, auf Salpetersäure zu prüfende Wasser, läfst es vorsichtig einfliefsen, spült mit Salzsäure nach und erhitzt, nachdem der Quetschhahn des Trichters verschlossen ist, neuerdings zum Sieden. Das gebildete Stickoxyd wird im Eudiometer in bekannter Weise aufgefangen. Dieselbe Menge Eisenchlorür läfst sich zu mehreren Versuchen verwenden, wenn man es mittelst Zinnchlorür regenerirt. Für das Ablesen des Gasvolumens bedient sich Verfasser einer besonders construirten Wanne, auf deren Construction hier nicht näher eingegangen werden soll. *Tr.*

Emile Henry. Bestimmung des Salpeterstickstoffs mit Hülfe des Nitrometers[1]). — Das seit einigen Jahren an Stelle der bis dahin üblichen Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen und der Salpetersäure benutzte Nitrometer gestattet zwar ein rasches Arbeiten, ist aber ein unvollkommenes Instrument, das nur ungenaue Resultate liefern kann. Im Gebrauch sind zwei verschiedene Formen, eine für Flüssigkeiten, die zweite für feste Körper. Das Princip dieses Apparates ist folgendes: Man bringt das Untersuchungsobject mit reiner Schwefelsäure und Quecksilber zusammen. Letzteres wird auf Kosten der Salpetersäure oxydirt, bildet Stickoxyd, das das Quecksilber im anderen Schenkel des Apparates verdrängt. Da das Stickoxyd etwas in Schwefelsäure löslich ist, so erklärt sich ein möglicher Irrthum. Da auch andererseits Wasser zur Graduirung des Instrumentes gedient hat und Schwefelsäure viscoser ist als Wasser, so wird man im Allgemeinen zu niedere Resultate erhalten müssen. Man thut daher gut, mit einem reinen

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 24—27.

Nitrat, dessen Gehalt man kennt, das Instrument zu prüfen und von Zeit zu Zeit, wenn die Temperaturen sehr schwankend sind, zu controliren. Für feste Substanzen beschreibt Verfasser an Stelle des bekannten Apparates, der viel zu wünschen läfst, ein abgeändertes Instrument. Bei demselben ist der an die Kugel angeschmolzene Glashahn mit einer weiten Durchbohrung versehen und der am Hahn befindliche Trichter mit einem eingeschliffenen Stopfen verschlossen. *Tr.*

M. Barillé. Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Wasser als Stickoxyd [1]). — Verfasser hat schon früher ein dem Schlösing-schen ähnliches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure mit Hülfe des Nitrometers benutzt und macht Emile Henry gegenüber seine Prioritätsrechte hinsichtlich der Bestimmung des Nitratstickstoffs im Wasser durch Messen des mit Schwefelsäure entwickelten Stickoxyds geltend. *Tr.*

Odo Bujwid. Indol als Reagens auf Nitrite [2]). — Verfasser benutzt zu diesem Zwecke eine alkoholische, mit Wasser verdünnte Lösung, die 0,1 bis 0,2 Promille enthält. Man erwärmt 10 ccm des zu prüfenden Wassers mit einigen Tropfen nitritfreier Salzsäure auf 70 bis 80° und fügt dann einige Tropfen Indollösung hinzu. Man beobachtet sogleich eine schöne rothe Färbung, die während einiger Minuten etwas stärker wird. Die Reaction läfst sich auch zur colorimetrischen Bestimmung verwerthen. *Tr.*

Heinrich Král. Die Bestimmung der salpetrigen Säure in ihren Verbindungen bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen [3]). — Nach einer kurzen Besprechung der zu diesem Zwecke allgemein angewandten Methode schlägt Verfasser an Stelle der sonst üblichen Säuren Oxalsäure vor. Er säuert das zu prüfende eisenoxydhaltige Wasser mit reiner Oxalsäurelösung (1 : 10) an und fügt hierauf Jodkaliumstärkelösung (1 g Jodkalium : 10 Stärkelösung) hinzu. Die Eisenoxydsalze haben dann keinen Einflufs auf die Reaction. Verfasser belegt dies auch durch Versuche. *Tr.*

M. Lunkewicz. Eine Farbenreaction auf die salpetrige Säure der Culturen der Cholerabacillen und einiger anderer Bacterien [4]). — Zu den specifischen Eigenschaften der Koch'schen Cholerabacillen gehörte ihrer Zeit die, eine sogenannte Choleraroth- oder Indolreaction zu geben. Da jedoch, wie Petri Kitasato und Andere gezeigt haben, die Indolreaction auch in den Peptonculturen

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 441—444. — [2]) Chemikerzeit. 18, 364. — [3]) Pharm. Centr.-H. 35, 619—620. — [4]) Centralbl. f. Bacter.- u. Parasitenk. 16, 945—949.

sowohl der kommaähnlichen Bacillen, als auch anderer Bacterien zu erhalten ist, so hat Verfasser die von Ilosvay vorgeschlagene Reaction auf salpetrige Säure in den Cholerabacillenculturen geprüft. Dieses Reagens ist sehr empfindlich und gestattet, die minimalsten Mengen von salpetriger Säure nachzuweisen. Das Reagens Griefs-Ilosvay besteht aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, von denen die eine aus 0,1 Naphtylamin, 20,0 Wasser und 150 verdünnter Essigsäure, die zweite aus 0,5 Sulfanilsäure und 150 verdünnter Essigsäure bereitet wird. Ein Gemisch gleicher Theile der beiden Lösungen dient zur Prüfung, und zwar giebt man zu den Bouillon- oder Peptonculturen ca. ein Fünftel ihres Volumens. Jene Culturen, die Nitrite aus Nitraten erzeugen, geben schon nach einigen Secunden bei Peptonculturen eine rubinrothe, bei Bouillonculturen eine rothe Färbung mit einer leichten gelblichen Nuance. Verfasser hält dieses Reagens für ein specifisches für die Vibrionen der Cholerabacillen und den Vibrio Metschnikowi, auch brauchbar zur Differenzialdiagnose zwischen diesen Mikroorganismen und anderen kommaähnlichen, im Wasser und in den menschlichen Organen vorkommenden Bacterien. Es läfst sich damit auch Bac. coli comm. und Bac. typhi abdomin. differenziren. Zum Schlufs bespricht Verfasser noch die Vortheile dieser Reaction vor der Indolreaction. *Tr.*

Denis Mounier et H. Auriol. Mafsanalytische Bestimmung der Salpetersäure[1]. — Das Princip dieser Methode beruht in der Reduction der gelösten Nitrate in saurer Lösung mittelst Natriumamalgams und angesäuerten Wassers. Bei gleicher Temperatur und gleichem Druck giebt ein bestimmtes Gewicht desselben Natriumamalgams stets dieselbe Menge Wasserstoff. Das Wasserstoffvolumen, das nöthig ist, um die Salpetersäure eines Nitrates zu Ammoniak zu reduciren, ist proportional der Menge Salpeterstickstoff, den es enthält. Wenn man das Volumen des Wasserstoffs kennt, das aus einem bestimmten Gewicht Amalgam entwickelt wird, und man kennt andererseits die Menge Wasserstoff, die zur Reduction einer bestimmten Menge Kaliumnitrat nöthig ist, so läfst sich aus der Wasserstoffdifferenz leicht der Gehalt an N_2O_5 bestimmen. In einem besonderen Apparate, auf dessen Beschreibung hier verzichtet werden mufs, wird eine bestimmte Menge Natriumamalgam, dessen Titer man vorher in demselben Apparate ermittelt, mit 0,06 g Weinsäure und 10 ccm Nitratlösung (0,1 Proc.) zusammengebracht und das Volumen des ent-

[1]) Arch. ph. nat. 31, 352—358.

wickelten Wasserstoffs gemessen. Die Analysen, welche auch mit Trinkwässern ausgeführt sind, geben befriedigende Resultate. *Tr.*

A. Hellich. Beitrag zur Prüfung des Kalisalpeters [1]. — Verfasser hat eine Anzahl von verschiedenen Kalisalpeterproben, die Chlor kaum in Spuren erkennen liefsen, mit Pyrolusit und Schwefelsäure behandelt und hat dann immer einen deutlichen Chlorgehalt erkennen können. Die angewandten Ingredienzien, selbst das Wasser, das verwendet wurde, waren vorher auf ihre Abwesenheit an Chlor geprüft. Chlorate, Bromate oder organische Chlorverbindungen konnten, wie durch Versuche bewiesen wird, nicht die Chlorsilberreaction bedingen und glaubt Verfasser, dafs diese Reaction vielleicht von einer Verunreinigung des Salpeters durch Superchlorate herrühren könne. Auch als „chemisch rein" bezeichnete Salpetersorten gaben nach dem vom Verfasser angewandten Verfahren die Reaction. Zu demselben Resultate gelangte auch Verfasser, als er Kalisalpeter mit Zucker oder Stärke u. s. w. verpuffte und dann den in Wasser aufgenommenen Rückstand nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat versetzte. *Tr.*

F. Strohmer. Feststellung der gestatteten Fehlergrenze für die Stickstoffbestimmung bei der Analyse der Chilesalpeter [2]. — Verfasser ist der Ansicht, sich den Vereinbarungen der deutschen Versuchsstationen anzuschliefsen, wonach bei einem garantirten Stickstoffgehalt von 15 Proc. im Chilesalpeter eine Spielweite von 0,25 Proc. N gestattet werden soll. Verfasser bespricht ferner noch verschiedene directe in indirecte Methoden in seiner Discussion. *Tr.*

Bredow. Bestimmung des Stickstoffs im Chilesalpeter und anderen Düngemitteln [3]. — Verfasser weist darauf hin, dafs eine zweistündige Destillation von 0,5 g Salpeter, 100 ccm Wasser, 20 g Kalihydrat, 75 ccm Spiritus und je 10 g Zink- und Eisenstaub oft nicht ausreichend ist, um das entstehende Ammoniak völlig überzutreiben. Man soll nach Bredow so lange destilliren, bis mit Salzsäure keine Nebelbildung mehr eintritt. *Tr.*

C. Häufsermann. Ueber den Gehalt der Salpeter an Perchlorat [4]. — Bezugnehmend auf eine Mittheilung von A. Hellich, „Beitrag zur Prüfung des Kalisalpeters" (siehe oben), theilt Verfasser mit, dafs auch er bei der Prüfung von „reinem" Kali-

[1] Chemikerzeit. 18, 485—486. — [2] Oesterr.-ung. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1894, Nr. 3; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 449. — [3] Pharm. Centr.-H. 35, 358. — [4] Chemikerzeit. 18, 1206.

salpeter, wie er zur Schwarzpulverfabrikation Verwendung findet, Perchlorat nachwies. Die Proben enthielten nur Spuren von Chlorid, denn sie lieferten beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf ca. 100° eine beinahe chlorfreie Salpetersäure. Erst gegen Ende der Destillation ging eine Säure über, die nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silbernitrat einen starken Chlorsilberniederschlag gab. Da Chlorate durch Schwefelsäure schon unter 100°, Perchlorate aber erst über 100° zersetzt werden, so dürfte diese Reaction wohl von Perchlorat herrühren. Die Abwesenheit von Chlorat folgert Verfasser ferner daraus, dafs die Lösung nach dem Kochen mit verkupferter Zinkfolie mit Silbernitrat keine stärkere Trübung zeigte als vor dieser Behandlung. Der von Hellich angegebene Gehalt an Perchlorat von 0,25 Proc. dürfte nach Ansicht des Verfassers nicht zu hoch sein. Die Benutzung eines solchen Salpeters zur Schwarzpulverbereitung scheint keine Gefahren mitzubringen, da man schon lange Jahre solchen Salpeter verarbeitet hat. Entfernen läfst sich das Perchlorat, wenn man den Salpeter so lange in einem gufseisernen Kessel schmilzt, bis herausgenommene Proben keine Zunahme des Chloridgehaltes mehr erkennen lassen, doch ist dann das Product zu prüfen, ob es frei von Nitrit ist, das bei zu starkem, lang andauerndem Erhitzen sich bilden kann. Bereits der zur Herstellung des Conversionssalpeters dienende Chilesalpeter enthält Perchlorat. *Tr.*

V. Panaotović. Ueber Reinigung des Salpeters von Perchlorat [1]). — Verfasser hat eine grofse Anzahl von Salpeterproben auf seinen Gehalt an Perchlorat geprüft, sowie auch Laugen, die von dem im vorigen Jahrzehnt durch Krystallisation gereinigten Salpeter abstammten. Der aus den Laugen erhaltene Salpeter zeigte den gröfsten Perchloratgehalt von 2 bis $2^1/_2$ Proc. Von 180 Fässern Salpeter enthielten 122 mehr als 0,25 Proc. Perchlorat, bei einigen überstieg der Gehalt 1 Proc., nur 7 waren vollkommen frei. Verfasser weist nun ferner darauf hin, dafs, seit man in der kgl. Pulverfabrik Stragare den Salpeter nicht mehr reinigt, häufig in der genannten Fabrik Explosionen eingetreten sind bei der Verarbeitung des Pulvers, und er empfiehlt daher folgendes Verfahren zur Befreiung des Salpeters von Perchlorat: Der Salpeter wurde in chlorfreiem, filtrirtem Bachwasser in einem kupfernen Kessel bis zu 48° B. gelöst, nach Zugabe von Leimwasser behufs Beseitigung von mechanischen Unreinigkeiten filtrirt und die Lösung in einer kupfernen Pfanne so lange gerührt, bis sie sich auf

[1]) Chemikerzeit. 18, 1567.

25° C. abkühlte und die Lauge 28° B. anzeigte. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, fünf bis sechs Mal mit reinem Wasser nachgewaschen und dann getrocknet. Auf diese Weise gelang es, Salpeter, der mehr als 0,5 Proc. Perchlorat enthielt, bis auf Spuren des letzteren zu reinigen. Aus den letzten Mutterlaugen bei wiederholter Verarbeitung konnte Verfasser sogar das Kaliumperchlorat isoliren. *Tr.*

Phosphor. — Bestimmung der Phosphorsäure [1]). — Unter diesem Titel sind die officiellen Methoden zur Analyse der Phosphorsäure, wie sie von der Versammlung der Agriculturchemiker in Chicago angenommen sind, ausführlich mitgetheilt. Es handelt sich um die Probezubereitung, Bestimmung der Feuchtigkeit, der wasserlöslichen, der citratunlöslichen Phosphorsäure, der citratlöslichen und der Gesammtphosphorsäure. Zum Schlufs ist die Bereitung der bei diesen Analysen verwendeten Reagentien angeführt. *Tr.*

A. F. Holleman. Volumetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure [2]). — Verfasser hat in einer früheren Mittheilung eine titrimetrische Methode der Bestimmung der Phosphorsäure bekannt gegeben, welche darin beruht, dafs aus der Lösung eines Phosphates, M_2HPO_4, die Phosphorsäure mittelst Silbernitrat quantitativ als Ag_3PO_4 gefällt wird, wenn man die freiwerdende Salpetersäure durch Natriumacetat unschädlich macht. Wird eine bekannte Menge Silberlösung angewandt, so läfst sich nach dem Abfiltriren des Ag_3PO_4 in einem aliquoten Theile des Filtrates der Silbergehalt nach Volhard bestimmen und daraus die Phosphorsäure berechnen. Da Silberphosphat lichtempfindlich ist, mufs man das Filtriren mit dunkelem Trichter ausführen. Soll in einer sauren Lösung eines Phosphates oder in einer Lösung eines primären Phosphates, MH_2PO_4, die Phosphorsäure ermittelt werden, so mufs man zu einer solchen Lösung nach Zusatz von Phenolphtaleïn Alkali bis zum Farbenumschlag hinzufügen, um in Lösung ein Salz, M_2HPO_4, zu erhalten. Diese Methode ist von Neuem auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden, indem Lösungen von $Ca_3(PO_4)_2$ in Salpetersäure, die in 50 ccm 94,9 bis 190 mg P_2O_5 enthielten, zur Verwendung kamen. Die Resultate sind zufriedenstellend, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Silberlösung vermeidet, was bei unbekanntem Gehalt an Phosphorsäure durch eine Vorbestimmung zu erreichen ist. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 69, 176—178. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 185—186.

Julius Langer. Ueber eine neue volumetrische Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen [1]). — Verfasser zeigt, dafs die directe Titration der Phosphorsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn keine exacten Werthe liefert. Unbrauchbar für die Praxis hält er auch die indirecte Methode von A. Maly. Als ein exactes Verfahren beschreibt Verfasser die Methode von C. Glücksmann, die sich wegen ihrer einfachen Ausführung für die pharmaceutische Praxis besonders eignet. Nach dieser wird die Phosphorsäure durch eine Magnesiamischung, deren freier Ammoniakgehalt bekannt ist, ausgefällt und der Ueberschufs an Ammon durch Titrirung mit einer Säure von bekanntem Titer festgestellt. Das Princip der Methode kommt durch nachstehende Gleichungen zum Ausdruck:

$$H_3PO_4 + 3\,NH_3 = (NH_4)_3PO_4,$$
$$(NH_4)_3PO_4 + MgSO_4 = (NH_4)MgPO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

3 Mol. Ammon entsprechen 1 Mol. Phosphorsäure. In der Magnesiamischung wird das Ammoniak mittelst Oxalsäure unter Zusatz von Lackmus titrirt, dann fällt man die Phosphorsäure mittelst einer bestimmten Menge Magnesiamischung aus, filtrirt nach mehrstündigem Stehen durch ein trockenes Filter und titrirt nun im Filtrat analog, wie oben angegeben, das Ammoniak. *Tr.*

C. Glücksmann. Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit des Herrn J. Langer [2]). — In dieser Notiz ist wesentlich Neues nicht mitgetheilt. Verfasser betont nur, dafs, wenn auch, wie er sich selbst überzeugt hat, unter Umständen der Methode von Maly Fehler anhaften, die Behauptung von Seiten des Dr. Schacherl, „dafs die Nichtbrauchbarkeit der Maly'schen Methode längst nachgewiesen sei", etwas übertrieben klingt. *Tr.*

Geifsler. Directes Titriren der Phosphorsäure [3]). — Im Anschlufs an eine frühere Arbeit des Verfassers (JB. f. 1893, S. 2090), theilt derselbe mit, dafs sich Phosphorsäure bei Anwendung von Phenolphtaleïn sehr gut direct titriren läfst: $H_3PO_4 + 2\,NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$, 1 ccm Normallauge entspricht 0,049 H_3PO_4. Von Na_2HPO_4 wird Phenolphtaleïn nicht geröthet, wohl aber von Na_3PO_4. *Tr.*

C. Glaser. Ueber die mafsanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach Kalmann und Meifsels [4]). — Bezugnehmend auf die Methoden von A. Emmerling, sowie Kalmann und Meifsels beschreibt Ver-

[1]) Pharm. Post 27, 369—370. — [2]) Daselbst, S. 370—371. — [3]) Pharm. Centr.-H. 35, 145. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1533—1534.

fasser die Art und Weise, wie er im Anschluſs an obige Verfahren operirt, um genaue Resultate zu erzielen. 2 g Superphosphat werden mit Wasser wiederholt ausgezogen, in einem aliquoten Theile des Filtrates bestimmt man dann mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung unter Zusatz von zwei Tropfen Methylorangelösung den Punkt, wo die saure Reaction vollständig verschwunden ist, und titrirt nun schlieſslich, nachdem man neutrale Calciumchloridlösung hinzugegeben, unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali, bis alkalische Reaction eben durch die ganze Flüssigkeit bemerkbar wird. Dieses ist der richtige Endpunkt. Bei der Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator wird, vorausgesetzt, daſs genug Kalksalze zugegen sind, alle Phosphorsäure als $Ca_3P_2O_8$ abgeschieden und alkalische Reaction tritt in dem Augenblicke ein, wo dieser Punkt erreicht ist. *Tr.*

Henry Pemberton jr. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure [1]. — Bei Wiederholung seiner früher schon mitgetheilten Versuche (JB. f. 1893, S. 2087) ergab sich, daſs bei der Titrirmethode von Ammoniummolybdänphosphat 23,0 Mol. Na_2O 1 Mol. P_2O_5 entsprechen. Dieser Werth stimmt mit der Theorie überein und ist der früher gefundene Werth 23,2 dadurch zu erklären, daſs der Niederschlag noch freie Säure enthalten hatte. Zur Darstellung der Normalalkalilösung sind also 323,7 ccm Normal-NaOH auf 1 Liter zu verdünnen, entsprechend wird die Säure verdünnt. *Tr.*

W. J. Williams. Bemerkungen über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages nach Henry Pemberton jr. [2]. — Verfasser hat an verschiedenen Phosphatproben die Methode von Pemberton geprüft und kommt dabei zu dem Resultat, daſs, wenn man die Methode ganz genau nach den gegebenen Vorschriften befolgt, man ganz zuverlässige Werthe erhält. Bei sorglosem und ungeschicktem Arbeiten können die Fehler jedoch sehr groſs werden, z. B. bei unvollkommenem Auswaschen des gelben Niederschlages, während bei sorgfältigem Arbeiten die Methode genaue und zuverlässige Werthe ergiebt. *Tr.*

Francis Bergami. Vergleich von Pemberton's Methode der Bestimmung der Phosphorsäure mit der officiellen Methode [3]. — Verfasser hat die Pemberton'sche Methode hauptsächlich an Ammoniakphosphaten und gemischten Phosphaten geprüft. Die

[1] Pharm. J. Trans. 1894; ferner J. Frankl. Inst. **137**, 304—307 und Amer. Chem. Soc. J. **16**, 278—282. — [2] J. Frankl. Inst. **137**, 126—128. — [3] Daselbst, S. 129—133.

nach der neuen Methode erhaltenen Resultate wurden durchweg eine Kleinigkeit niedriger gefunden als nach der gewöhnlichen Methode. Zu der Ausführung der Methode selbst bemerkt der Verfasser das Folgende: Der gelbe Niederschlag mufs so lange ausgewaschen werden, bis er ganz säurefrei, was mit einem sehr empfindlichen Lackmuspapier zu prüfen ist. Als kleine Veränderung wird empfohlen, zu den 25 ccm der Säurelösung (Auflösung der Substanz in Salpetersäure und Salzsäure) 10 ccm starkes Ammoniak (0,90) zuzufügen und dann nach dem Umrühren 15 ccm Salpetersäure (1,42) zuzugeben. Man erreicht hierdurch gleich eine Temperatursteigerung auf 70 bis 80°. Wenn auch Verfasser seine Versuche noch nicht für ausreichend hält, um ein endgültiges Urtheil über diese Methode abgeben zu können, so zeigen doch die von ihm gefundenen Zahlen die Wahrscheinlichkeit, gute Resultate mit derselben erhalten zu können. *Tr.*

Bruno Terne. Ein Beitrag zu Pemberton's mafsanalytischer Methode der Phosphorsäurebestimmung [1]). — Verfasser hält die Pemberton'sche Methode für eine sehr zuverlässige und wenig zeitraubende Methode, indem er hierbei Bezug nimmt auf die von Bergami an 15 verschiedenen Proben gefundenen Zahlenwerthe. Er hält sie sogar für correcter als die gewöhnlich übliche officielle Methode und würde nicht zögern, sie sogar zur Controle in fraglichen Fällen bei Handelswaaren anzuwenden, die nach den sonst allgemein bestehenden Bestimmungen untersucht werden sollen. *Tr.*

Wm. C. Day und A. Bryant. Notiz über Pemberton's Methode der Phosphorsäurebestimmung im Vergleich mit den officiellen Methoden [2]). — Verfasser haben bei Floridaphosphaten Vergleiche angestellt zwischen der officiellen Methode und derjenigen von Pemberton. Beide Werthe stimmen gut überein. Diese neue Methode läfst sich leicht ausführen, ist genau und man erspart mit ihr Zeit und Arbeit. Auch wenn man das Abfiltriren von Kieselsäure unterläfst, büfsen doch die Resultate an Genauigkeit nichts ein. Eine Bestimmung nimmt ungefähr 30 bis 40 Minuten Zeit in Anspruch. *Tr.*

B. W. Kilgore. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages [3]). — Bei der bekannten Methode von Pemberton jr., welche darin beruht, dafs die Phosphorsäure kochend mit wässeriger Ammoniummolybdatlösung gefällt wird und der ausgewaschene Niederschlag mit carbonat-

[1]) J. Frankl. Inst. 137, 138—140. — [2]) Daselbst, S. 394—395; Amer. Chem. Soc. J. 16, 282—283. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 765—772.

freiem Alkali versetzt und dann mit Salzsäure zurücktitrirt wird, erhält man leicht zu hohe Resultate. Verfasser glaubte nun, dafs Molybdänsäure, welche dem Molybdänniederschlage bei der zu hohen Fällungstemperatur beigemengt wurde, die Ursache sein könnte. Diesbezügliche Versuche des Verfassers zeigen nun, dafs, wenn man mit der officiellen Molybdänlösung bei 60° fällt, die Fällung in vier bis fünf Minuten vollständig ist und wenig Gefahr vorhanden ist, dafs Molybdänsäure mit niedergerissen wird. Es ist zweckmäfsiger, die officielle Molybdänlösung anstatt der von Pemberton verwendeten Lösung hierbei zu benutzen. Die besten Resultate erhielt Verfasser, als er 2 g Substanz in 30 ccm starker Salpetersäure und 5 bis 10 ccm Salzsäure löste, einen aliquoten Theil der Lösung mit Ammoniak bis zur Ausscheidung einer Fällung versetzte, dann auf 75 ccm verdünnte und schliefslich bei 60° im Wasserbade vier bis fünf Minuten erwärmte nach Hinzufügen der Molybdänlösung. Nach dem Sammeln und Auswaschen titrirt Verfasser mit Kalilauge und schliefslich mit Salpetersäure zurück. *Tr.*

F. Hundeshagen. Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des Ammoniumphosphormolybdats [1]. — Verfasser weist nochmals auf seine schon früher publicirte Methode zur Titrirung des Molybdänniederschlages mit Natronlauge oder Carbonatlösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator hin, da hauptsächlich von ausländischen Autoren ähnliche Methoden bekannt gegeben werden, ohne auf seine Mittheilungen Bezug zu nehmen. Bei dieser Methode entspricht zwar die Gesammtmenge des bis zum Eintritt des Farbenumschlages verbrauchten Alkalis nicht ganz der Theorie, doch ist dieselbe stets proportional der Menge des Niederschlages und kann somit trotz alledem als ein genaues Mafs für die Menge der gefällten Phosphorsäure dienen. Um diese Methode auszuführen, verwendet man zweckmäfsig nicht mehr Substanz oder Lösung zum Versuche, als 0,05 g P_2O_5 entspricht. Enthält die Lösung freie Schwefel- oder Salzsäure, so macht man erst mit Ammoniak alkalisch, dann mit Salpetersäure sauer. Nöthigenfalls mufs man auch noch so viel Ammoniumnitrat zufügen, dafs im Ganzen 10 bis 20 Proc. davon gelöst sind. Die Anwesenheit von etwas Sulfat begünstigt die körnig krystallinische Bildung des Phosphormolybdats. Die Lösung wird alsdann in der Wärme mit Molybdänlösung gefällt. Um eine Abscheidung freier Molybdänsäure sicher zu verhüten,

[1] Chemikerzeit. 18, 506.

ist die Anwendung der v. Reis'schen Citromolybdänsäurelösung zu empfehlen. Man erhält dann Phosphordodekamolybdat, das mit Natronlauge bei Anwesenheit von Phenolphtaleïn neutrale Reaction anzeigt gemäfs der Gleichung $12\,MO_3PO_4(NH_4)_3 + 23\,NaOH = 11\,MO_4Na_2 + MO_4(NH_4)_2 + PO_4HNaNH_4 + 11\,H_2O$. Auf 1 Thl. P_2O_5 kommen demnach 13 Thle. NaOH (anstatt 12,96 nach der Theorie) und 1 ccm Normallauge entspricht 0,003077 g P_2O_5. *Tr.*

Hanns von Jüptner. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors mit molybdänsaurem Ammon [1]). — Da Molybdänlösung bei Gegenwart von Phosphaten unter Umständen Fe_2O_3 und MoO_3 mitfällt und Molybdänlösung beim Stehen unter Abscheidung von MoO_3 immer schwächer wird, so hat Verfasser ermittelt, ob ein Weinsäurezusatz, der von manchen Autoren verworfen wird, nachtheiligen Einflufs ausübe, und kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnifs, dafs Weinsäure ohne Einflufs auf die Phosphormolybdänfällung ist. Eine mit Weinsäure versetzte Molybdänlösung schied selbst nach 12 Monate langem Stehen keine MoO_3 ab. Verfasser empfiehlt daher einen Weinsäurezusatz aufs Wärmste. *Tr.*

B. W. Kilgore. Die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmagnesiamethode [2]). — Verfasser berichtet darüber, dafs bei einer Probe, die theoretisch 19,826 Proc. P_2O_5 enthielt, von 28 Chemikern Resultate erhalten wurden, von denen das höchste 20,67 Proc., das niedrigste 19,74 Proc. P_2O_5 ergab. Da bei zweimaliger Fällung oder bei Zusatz von Citronensäure zur alkalischen Lösung die Resultate der Theorie näher kamen, so glaubt Verfasser, dafs die zu hohen Resultate darauf zurückzuführen sind, dafs der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat etwas Magnesiumhydroxyd enthält, was durch Auflösen in Salzsäure und Wiederausfällen oder durch Citronensäureanwesenheit vermieden wird. Die hohen Resultate der Molybdänmagnesiamethode sind also durch eine Beimengung von Magnesiumhydroxyd zur phosphorsauren Ammonmagnesia zu erklären. *Tr.*

H. Bornträger. Ueber eine einfache Aufarbeitung der Molybdänrückstände, sowie über einige Erfahrungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittelst der Molybdänmethode [3]). — Die Methode zur Aufarbeitung der werthvollen Molybdänrückstände von der Phosphorsäurebestimmung besteht in Folgendem: Verfasser

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 471—473; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 813—814. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 793—795. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 341—343.

giebt in eine weithalsige Glasflasche zunächst 1/4 Liter Salmiakgeist und giefst dann sowohl die sauren als die ammoniakalischen Filtrate direct in die Flasche. Entweder sofort oder nach kurzer Zeit erfolgt eine krystallinische Ausscheidung der Molybdänsäure in feinen Nadeln. Ist die Flasche fast voll, wird fast neutral gegemacht und nach dem Absitzen der Niederschlag filtrit, ausgeprefst und schliefslich wieder in möglichst wenig Salmiakgeist gelöst. Man filtrirt jetzt rasch von den Verunreinigungen (Kieselsäure und Magnesia) ab und bringt das Filtrat auf ein specifisches Gewicht von 1,11 bei 17° C. Eine solche Lösung enthält im Liter genau 150 g molybdänsaures Ammon. Diese Lösung giefst man dann in 1 Liter Salpetersäure (1,2), läfst einen Tag stehen, damit sich die Spuren Phosphorsäure als gelber Niederschlag ausscheiden können, und benutzt dann die abgegossene Lösung. Hinsichtlich der Phosphorsäurebestimmung mittelst der Molybdänmethode zieht es Verfasser vor, den Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat nicht krystallinisch, sondern in Pulverform zur Abscheidung zu bringen. Er versetzt zu diesem Zwecke die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit rauchender Salzsäure, bis der Niederschlag sich nicht sofort löst, fällt dann mit Magnesiamixtur, sobald aus dem pulverigen Niederschlage Luftblasen aufsteigen, was gewöhnlich nach ein bis zwei Stunden erfolgt. Zum Erhitzen des Niederschlages empfiehlt Verfasser den neuen Spiritusbrenner von H. Barthel in Dresden, da durch diesen der Platintiegel geschont wird und man genaue Analysen erhält. *Tr.*

S. W. Johnson. Die Bestimmung der Phosphorsäure[1]. — H. L. Wells hat bereits 1880 gezeigt, dafs die Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure unter gewissen Bedingungen gute Resultate giebt. Nicht aller Phosphor wird als Ammonmagnesiumphosphat gefällt, aber dieser Fehler wird ausgeglichen durch die Unreinheiten, die der Niederschlag enthält. Verfasser weist nun darauf hin, dafs die Citratmethode nicht zufriedenstellende Resultate giebt, wenn Eisen und Aluminium zugegen sind. Wird die Molybdänmethode bei einer höheren Temperatur als 50° oder bei 65° bei Anwesenheit von dreiwerthigem Eisen, Aluminium oder Mangan ausgeführt, so fallen die Resultate zu hoch aus, bei Anwesenheit eines grofsen Salpetersäureüberschusses aber zu niedrig, wenn man nicht das Filtrat vom Molybdänniederschlage abermals mit Molybdänlösung vermischt und so lange digerirt, bis keine Fällung mehr entsteht. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 462—465.

F. Glaser. Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode[1]). — Nach dieser Methode sind bei einer Zugabe von einem nicht genügend grofsen Ueberschufs von Magnesiamischung zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen, erstens bleibt ein Theil der Phosphorsäure in Lösung und zweitens verflüchtigen sich, wie die Versuche des Verfassers zeigen, kleine Mengen von Phosphorsäure beim Glühen. Der letztgenannte Umstand wird durch die Bildung von $Mg(NH_4)_4(PO_3)_2$ erklärt, welches Salz zunächst in $Mg(PO_3)_2$ und bei weiterem Glühen unter Verlust von P_2O_5 in $Mg_2P_2O_7$ übergeht. Eine praktische Bedeutung für die Bestimmung der P_2O_5 in den gewöhnlichen Düngemitteln haben diese Differenzen nicht, da durch die Gegenwart der Kalk- und Eisensalze auch bei hochprocentigen Phosphaten und Anwendung von 25 ccm Magnesiamischung die Flüchtigkeit der Phosphorsäure so weit vermindert wird, dafs sie praktisch nicht von Belang ist. *Tr.*

Hugo Neubauer. Einiges aus der analytischen Praxis[2]). — Um nach der Citratmethode ein rein *weifses Magnesiumpyrophosphat* zu erhalten, empfiehlt Verfasser, Ammonsulfat vor dem Fällen zuzufügen. Sollte bei der Zugabe von Ammonsulfat zu einer kalkreichen Lösung sich krystallinisches Calciumsulfat abscheiden, so ist dies ohne alle Gefahr, da Ammoncitrat selbst grofse Mengen davon mit Leichtigkeit auflöst. Um *Stickstoff und Phosphorsäure* in derselben Lösung nach Aufschlufs mit Schwefelsäure und Quecksilber bestimmen zu können, mufs ein Mitfallen des Quecksilbers mit dem Phosphorsäureniederschlag verhütet werden. Dies erreicht man, indem man das Mercurosalz durch Ueberführung in das Chlorür mittelst Chlornatrium entfernt. Am besten verfährt man, um diese gemeinsame Bestimmung auszuführen, in folgender Weise: 10 g Substanz werden mit 50 bis 60 ccm Schwefelsäure, 2 g Quecksilber und etwas Paraffin bis zur Entfärbung erhitzt; nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit verdünnt, mit 1 ccm gesättigter Chlornatriumlösung versetzt und in einem aliquoten Antheile des Filtrates die Phosphorsäure nach der Citratmethode bestimmt. *Tr.*

Hugo Neubauer. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat[3]). — Die unter diesem Titel erschienene Arbeit ist im Wesentlichen identisch mit der von genanntem Autor in der Zeitschr. anorg. Chem. 4, 251—265 publicirten und im Jahresbericht 1893, S. 2084 referirten Arbeit. *Tr.*

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 543—545. — [2]) Daselbst, S. 678—679. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 289—297.

Paul Wagner. Die chemische Constitution der Thomasschlacke und die Ermittelung ihres relativen Wirkungswerthes[1]). — Bezugnehmend auf eine Arbeit von G. Hoyermann zeigt Verfasser, daſs die Annahme von Hoyermann, der freie Kalk vermindere die Citratlöslichkeit der Thomasmehle, sich als falsch erweist. Auch ist die weitere Behauptung nicht richtig, daſs, wenn man den freien Kalk an Kieselsäure binde, das Citrat ungehindert auf die Thomasschlacke wirken könne. Verfasser betont vielmehr, daſs der kieselsaure Kalk sich mit dem phosphorsauren Kalk der Thomasschlacke zu leicht zersetzbarem Kalksilicatphosphat verbinde. Wie Verfasser schon in einer früheren Arbeit dargethan hat, wird durch die chemisch gebundene Kieselsäure nicht allein die Citratlöslichkeit, sondern auch die Wirksamkeit der Thomasschlacke als Düngemittel erhöht. Die Methode, welche Verfasser zur Ermittelung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen und mineralischen Rohphosphaten anwendet, ist folgende: 5 g Phosphatmehl (unzerrieben und ungesiebt) bringt man in eine Halbliterflasche, übergieſst mit ca. 200 ccm Wasser, fügt 200 ccm Citratlösung hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die mit einem Kautschukstopfen verschlossene Flasche bewegt man 30 Minuten lang mittelst eines Rotirapparates, giebt dann zu 50 ccm des Filtrates 100 ccm Molybdänlösung, erwärmt mit Wasser von 80° und filtrirt nach dem Erkalten. Nach sorgfältigem Auswaschen des Niederschlages mit 1 proc. Salpetersäure spült man den Niederschlag mit 2 proc. Ammoniak in ein Becherglas und versetzt die ca. 100 ccm betragende ammoniakalische Lösung tropfenweise und unter beständigem Umrühren mit 15 ccm Magnesiamixtur. Nach zweistündigem Stehen wird die phosphorsaure Ammonmagnesia auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit 2 proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, erst mit Bunsenbrenner (30 bis 40 Minuten) und schlieſslich nach zwei Minuten im Röſsler'schen Ofen geglüht. Die Ammoniumcitratlösung soll pro 1 Liter genau enthalten 150 g krystallisirte Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff (27,93 g NH_3). *Tr.*

Paul Wagner. Kann man schwerlösliche Thomasschlacke in leichtlösliche verwandeln?[2]). — Verfasser beantwortet auf Grund seiner Untersuchungen diese Frage wie folgt: 1. Es giebt Thomasmehle von nahezu 100 Proc. Citratlöslichkeit und diese stehen in ihrem Wirkungswerthe dem Superphosphate nur wenig nach. 2. Die Citratlöslichkeit der Thomasmehle des Handels ist je nach

[1]) Chemikerzeit. 18, 1933—1935. — [2]) Daselbst, S. 1511—1512.

ihrer Herkunft sehr verschieden. Sie sinkt von 100 Proc. auf 90, 80 bis 40 Proc. herab, und in annähernd gleichem Verhältnisse sinkt damit auch der Düngewerth der betreffenden Thomasmehle. 3. Eine der Hauptbedingungen für eine relativ hohe Citratlöslichkeit der Thomasmehle ist ein gewisser Gehalt an Kieselsäure. 4. Sollte es sich bestätigen, dafs es keine zu grofsen Schwierigkeiten macht, eine kieselsäurearme Schlacke in eine kieselsäurereiche umzuwandeln und dadurch die Citratlöslichkeit derselben erheblich zu steigern, so bleibt zu prüfen, ob und in welchem Mafse mit der Erhöhung der Citratlöslichkeit auch der Wirkungswerth des betreffenden Productes sich steigert. *Tr.*

O. Böttcher. Zum Nachweis von Verfälschungen des Thomasmehles [1]). — Bekanntlich kommen Mischungen von Thomasmehlen mit mineralischen Rohphosphaten, ja sogar Rohphosphate, die mit Kohlenpulver gefärbt sind, unter dem Namen Thomasphosphatmehl, Thomasschlacke in den Handel. E. Wrampelmeyer hat über den Nachweis solcher Verfälschungen früher ausführlich berichtet, indem er fragliche Proben zunächst mikroskopisch prüfte. Auch Verfasser bestätigt die Angaben von Wrampelmeyer, wonach es bei einiger Uebung leicht auf mikroskopischem Wege gelingt, die mit Rohphosphaten verfälschten Thomasphosphatmehle von den unverfälschten zu unterscheiden. Ein weiteres Verfahren, das leicht zu handhaben ist, schlägt Verfasser vor. Dasselbe besteht darin, dafs in den Phosphaten Fluorverbindungen meist in gröfseren Mengen vorhanden sind, während sie in reinen Thomasphosphatmehlen fehlen. Man giebt 10 bis 15 g der zu prüfenden Substanz in ein 10 cm hohes und 5 bis 6 cm weites Becherglas, übergiefst mit ca. 15 ccm concentrirter Schwefelsäure, rührt um und bedeckt das Glas mit einem Uhrglase, an dessen unterer Seite ein Tropfen Wasser angebracht ist. Bildet sich nun um den Wassertropfen ein weifser, schneeartiger Rand, so ist dem Präparate sicher ein mineralisches Phosphat zugesetzt. Nach fünf bis zehn Minuten reinigt man das Uhrglas und sieht nun meist auch deutlich die Aetzung der Flufssäure. Verfasser hat auf diese Weise noch einen Zusatz von 10 Proc. Rohphosphat sehr gut nachweisen können. *Tr.*

Paul Wagner. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken und unaufgeschlossenen mineralischen Phosphaten [2]). — Zur Düngemittelcontrole empfiehlt Verfasser, den Löslichkeitsgrad der Phosphorsäure in saurem Ammoniumcitrat

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 565. — [2]) Daselbst, S. 1153—1154.

zu ermitteln, und beschreibt zu diesem Zwecke eine umständlichere sowie eine vereinfachte Methode. Die letztere zur Controle geeignete Methode beruht darin, dafs man 5 g Phosphatmehl in einer Halbliterflasche mit 200 ccm Wasser übergiefst, dann 200 ccm saure Citratlösung (enthält pro Liter 150 g Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff) zufügt, nach dem Auffüllen bis zur Marke eine halbe Stunde in einem Schüttelapparate bewegt und schliefslich in einem Antheile des Filtrates mittelst Molybdänlösung die Phosphorsäure bestimmt. Die Darstellung der einzelnen zur Analyse nöthigen Lösungen wird zum Schlufs ausführlich beschrieben. *Tr.*

L. Gebek. Die Löslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen [1]). — Aus den Untersuchungen des Verfassers ergiebt sich Folgendes: Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in den Knochenmehlen erreicht nach der Wagner'schen Methode über 80 Proc. der Gesammtphosphorsäure, wenn die Knochenmehle pulverförmig zerkleinert werden. Von dem Grade der Feinheit der Substanz hängt die Citratlöslichkeit ab. Entfetten der Substanz vor der Behandlung ist unnöthig. Durch Abglühen der Substanz wird die Phosphorsäure verändert. Man kann daher solche Asche zur Bestimmung der Constitution nicht verwenden. Man mufs zu diesem Zwecke aus den Knochen die organischen Stoffe mittelst Glycerin extrahiren. Die entleimten Knochenmehle haben zwar eine geringere Citratlöslichkeit als die nicht entleimten, gedämpften, doch beträgt sie immerhin noch ca. 70 Proc. der Gesammtphosphorsäure. Die Form der Phosphorsäure scheint nur zum geringen Theil als dreibasisch phosphorsaurer Kalk vorhanden zu sein. *Tr.*

A. Audouard. Das Phosphat von Grand Connétable [2]). — Verfasser hat das *Aluminiumphosphat* von dem 27 Meilen westlich von Cayenne gelegenen Inselchen Grand Connétable analysirt. Dieses Phosphat wird seit zehn Jahren von einer amerikanischen Gesellschaft ausgebeutet und wird hauptsächlich zur Alaunbereitung in Frankreich benutzt. Es ist amorph, leicht, sehr porös, von gelblich rother Farbe und zeigt folgende Zusammensetzung: 39,1 Proc. Phosphorsäure, 1,70 Proc. Kieselsäure, 0,06 Proc. Schwefelsäure, 25,59 Proc. Thonerde, 8,03 Proc. Eisenoxyd, 1,4 Proc. Kalk und Spuren von Kohlensäure, Chlor sowie Magnesia. Bei 105° verliert es 21,24 Proc. Wasser, weitere 2,50 Proc. bei Rothgluth. Es ist sehr löslich in Säuren und Ammoniumcitrat und wirkt günstig auf die Vegetation. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 193—197. — [2]) Compt. rend. **119**, 1011.

Julius Stoklasa. Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten[1]). — Der Kreislauf des im Wasser aufgelösten Kalkes geht im Boden hauptsächlich in Form von $H_2Ca(CO_3)_2$ vor sich. Solches Wasser bildet einen gewichtigen Factor im Kreislaufe der Bodennährstoffe, daher auch in jenem von P_2O_5. Verfasser hat in einer Reihe von Drainwässern die Menge der Phosphorsäure, des Kalkes und der Kohlensäure bestimmt. Beim Vergleich der Resultate der Bodenanalysen und der im Drainwasser abgeleiteten Menge an P_2O_5 überrascht der Umstand, dafs Humusboden, der doch nur 0,008 Proc. von in Salzsäure löslicher P_2O_5 enthält, die höchste Ziffer aufweist. Hierdurch wird die alte Erfahrung bestätigt, dafs Humusboden in nicht genügender Menge Phosphorsäure absorbirt. Kein Boden erheischt eine so intensive Düngung mit Phosphorsäure wie der Humusboden. Calciumsulfat ist ein ständiger Begleiter der Superphosphate; feuchte, übersäuerte Superphosphate enthalten zuweilen wohl auch freie Schwefelsäure. Als charakteristisches Merkmal der Superphosphate ist zu erwähnen, dafs, je mehr Orthophosphorsäure ein solches enthält, um so feuchter es erscheint. Calciumsulfat bildet sich ferner in Superphosphaten durch Zersetzung von Carbonaten, Silicaten und Fluoriden; insbesondere hat ein gröfserer Gehalt an Calciumcarbonat einen entscheidenden Einflufs auf den chemischen Charakter der Superphosphate. Die Kügelchen aus frisch bereitetem Superphosphat enthalten beim blofsen Durchsieben derselben an ihrer Oberfläche immer einen gewissen Theil von Superphosphat mit reichem Orthophosphorsäuregehalt, der innere Theil scheint durch eine Schicht Gyps vertreten, in welcher eine schwache Schicht von unaufgeschlossenem Phosphat durchschlägt und die krystallinische Mitte des Monocalciumphosphates abschliefst. Während Kügelchen aus frischem Superphosphat 10,66 Proc. P_2O_5 als $CaH_4(PO_4)_2H_2O$ und 7,95 Proc. P_2O_5 als H_3PO_4, sowie 2,06 Proc. P_2O_5 als $Ca_3(PO_4)_2$ enthielten, zeigten die abgemahlenen Kügelchen nach 60 Tagen 21,86 Proc. P_2O_5 als $CaH_4(PO_4)_2H_2O$, 0,59 Proc. P_2O_5 als H_3PO_4 und 0,62 Proc. P_2O_5 als $Ca_3(PO_4)_2$. Anders liegt der Fall, wenn man Phosphate aufschliefst, die Carbonat enthalten. Ein entleimtes Knochenmehl enthielt 66,28 Proc. $Ca_3(PO_4)_2$ und 5,54 Proc. $CaCO_3$, das daraus dargestellte Superphosphat enthielt an in Wasser löslicher Phosphorsäure 16,21 Proc. P_2O_5 als $CaH_4(PO_4)_2$ und 2,43 Proc. P_2O_5 als H_3PO_4. Die Kügelchen aus durchgesiebtem Superphosphat

[1]) Landw. Vers.-Stat. 1894, S. 161—172.

zeigten an der Oberfläche eine Schicht Glutin und Chondrin, der innere Theil bestand aus Gyps mit freier Orthophosphorsäure, die Mitte war Gyps und Monocalciumphosphat. Die Analyse ergab 5,01 Proc. P_2O_5 als $CaH_4(PO_4)_2$ und 11,59 Proc. P_2O_5 als H_3PO_4. Calciumsulfat erscheint durch 50 bis 70 Proc. in normaler Zusammensetzung von Superphosphaten vertreten. *Tr.*

B. B. Ross. Die directe Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure [1]). — Die directe Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure wird bekanntlich in europäischen Laboratorien in der Weise ausgeführt, dafs man sie bei Gegenwart von Ammoniumcitrat als Ammonmagnesiumphosphat fällt. Die Anwesenheit von Citronensäure schliefst eine directe Anwendung der Molybdänmethode aus und verschiedene Vorschläge sind bekannt, um die Citronensäure vor der Fällung mit Molybdänlösung zu beseitigen, so hat Verfasser selbst vor einigen Jahren zu diesem Zwecke das Chlorcalcium empfohlen. Da aber hierbei leicht mit dem Calciumcitrat etwas Calciumphosphat niedergerissen wird, so empfiehlt er neuerdings zu diesem Zwecke die Anwendung des Kjeldahl-Processes, den er wie folgt ausführt: Nach 30 Minuten langem Digeriren der Probe mit 100 ccm Citratlösung werden 25 ccm der Flüssigkeit filtrirt und in einer Flasche von 250 bis 300 ccm Inhalt mit ca. 15 ccm concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Wenn die Masse allmählich schwarz wird, giebt man 1 g Quecksilberoxyd oder metallisches Quecksilber zu und erhitzt weiter, bis die Flüssigkeit schliefslich farblos wird. Nach dem Erkalten spült man in ein Becherglas, giebt Ammoniak in geringem Ueberschufs zu, säuert mit Salpetersäure an und fällt nach Zusatz von Ammonnitrat in der üblichen Weise mit Molybdänlösung. Diese directe Methode giebt Resultate, die mit der officiellen Methode sehr gut übereinstimmen. *Tr.*

E. Wrampelmeyer. Ueber die Werthbestimmung der in Wasser unlöslichen Phosphorsäure [2]). — Verfasser sucht in dieser Arbeit die beiden Fragen zu beantworten: 1. Ist es erwiesen, dafs Stoffe, welche die Phosphorsäure in Wasser unlöslicher Form enthalten, als ganzer oder theilweiser Ersatz für die Superphosphate benutzt werden können? und 2. besitzt der Analytiker ein Mittel, die in einem solchen Stoffe enthaltene, etwa für die Pflanze direct verwerthbare Phosphorsäure zu ermitteln? Man versucht daher die natürlich vorkommenden Phosphorite in billiger Weise

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 304—308. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 1894, S. 187—194.

so zu bearbeiten, dafs sie dem Thomasphosphatmehle an Brauchbarkeit gleichkommen. Verfasser hat an verschiedenen Phosphaten die Löslichkeit in 5 proc. Citronensäure (nach Jensch), ferner in citronensaurem Ammon mit einem Ueberschufs von 1 Proc. Citronensäure, bezw. 1 Proc. Ammoniak (nach Scheibler bezw. Petermann), sowie in saurem oxalsauren Kali (nach H. v. Liebig) geprüft. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs eine 5 Proc. Citronensäure enthaltende Flüssigkeit zu stark ist, denn ebenso wie Thomasphosphatmehl sind auch die meisten Phosphorite und künstlich hergestellten Phosphate mit Ausnahme des Redondaphosphates in hohem Mafse löslich. Analoge Resultate erhält man mit saurem oxalsauren Kali, nur dafs hier das Malognephosphat eine Ausnahme bildet. Merkwürdiger Weise sind die Thomasphosphatmehle im Durchschnitt nur ein Drittel so löslich wie die Phosphorite. Diese beiden Methoden lassen sich also zur Bewerthung der fraglichen Düngemittel nicht gebrauchen, da sie Resultate liefern, die in directem Widerspruche stehen mit denjenigen der Cultur- und Feldversuche. Einen besseren Mafsstab bietet schon die schwach saure Lösung des citronensauren Ammons. Die Phosphorite geben durchschnittlich ein Drittel bis die Hälfte des Werthes der Thomasmehle. Ebenso charakteristisch, aber für die Phosphorite noch weit ungünstiger wirkt die schwach alkalische Lösung des citronensauren Ammons. Welche von den beiden letztgenannten Methoden nun am besten den wirklichen Verhältnissen entspricht, mufs durch weitere Versuche erst noch festgestellt werden. *Tr.*

Bernard Dyer. Ueber die analytische Bestimmung der wahrscheinlich disponiblen mineralischen Pflanzennahrung im Boden[1]. — In einer sehr umfangreichen Arbeit über die wahrscheinlich verwerthbaren mineralischen Pflanzennährstoffe des Bodens giebt Verfasser zunächst eine Uebersicht über die dieses Thema betreffenden Arbeiten anderer Autoren. Es ist schon lange als Thatsache erkannt, dafs Pflanzen einen Theil ihrer mineralischen Nährstoffe mit Hülfe der lösenden Wirkung der sauren Pflanzensäfte aufnehmen. Verfasser hat nun an ca. 100 Pflanzen den Säuregehalt des Wurzelsaftes bestimmt und denselben im Durchschnitt, als Wasserstoff ausgedrückt, zu 0,0122, als krystallisirte Citronensäure ausgedrückt zu 0,8540 gefunden. Eine 1 proc. Citronensäurelösung scheint dem Boden am besten die Nährstoffe zu entziehen, es entspricht diese Lösung der durchschnittlichen

[1]) Chem. Soc. J. 65, 115—167.

Stärke des natürlichen Lösungsmittels des Wurzelsaftes, den die Pflanze selbst verwendet. Nur einige wenige Pflanzen (Rosaceen) zeigten einen höheren Säuregehalt, der als krystallisirte Citronensäure ausgedrückt bei dieser Familie zwischen 1,86 und 5,53 schwankte. Bei einem sehr kalkhaltigen Boden mufs die zum Ausziehen des Bodens benutzte Citronensäure, entsprechend der Kalkmenge, in gröfserer Menge verwendet werden. *Tr.*

E. A. Schneider. Ueber einige Methoden zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus den Phosphaten des Kalkes und Eisenoxydes[1]). — Schon früher hat Verfasser mitgetheilt, dafs bei der Dialyse einer Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Eisenchlorid das Hydrogel eines basisch phosphorsauren Eisenoxydes im Dialysator hinterbleibt. Verfasser hat nun neuerdings die Frage quantitativ entschieden, ob durch Diffusion ins Aufsenwasser ein Phosphorsäureverlust stattfindet. Berechnet auf den Phosphorsäuregehalt des Ausgangsmaterials, gab eine Dialyse den Verlust von 1,54 Proc., eine zweite einen solchen von 2,08 Proc. Die Dialyse einer ammoniakalischen Lösung des Hydrogels des phosphorsauren Eisenoxydes zeigte, dafs im Anfange die Phosphorsäure rasch ins Aufsenwasser diffundirte, nach 13 tägiger Dialyse war das Verhältnifs von Phosphorsäure zu Eisenoxyd von 44,26 Proc. P_2O_5 : 55,74 Proc. Fe_2O_3 auf 17,63 Proc. P_2O_5 : 82,37 Proc. Fe_2O_3 gesunken, nach 15 Tagen sank der Phosphorsäuregehalt auf 11,7 Proc., nach 19 Tagen auf 9,17 Proc. Der Inhalt des Dialysators war pictös geworden. Das Hydrogel des phosphorsauren Eisenoxydes wird durch Kalilauge nahezu quantitativ in phosphorsaures Kali und Eisenoxydhydrat zerlegt, während mit Kaliumcarbonat eine lösliche Doppelverbindung entsteht. Schliefslich hat Verfasser das eigenthümliche Verhalten der Lösungen von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrisulfat beim Verdünnen mit Wasser und beim Erwärmen quantitativ geprüft. Was nun die Eigenschaften des aus diesen Lösungen ausgefällten phosphorsauren Eisenoxydes betrifft, so ist dasselbe sehr fein vertheilt, ist aber gut filtrirbar, löst sich beim Erwärmen leicht in Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit und wird von Kalilauge fast quantitativ in Eisenoxydhydrat und phosphorsaures Kali zersetzt. Verfasser schlägt nun zur Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Alkali aus natürlichen Kalkphosphaten, Thomasschlacken und vor Allem aus stark eisenoxydhaltigen Phosphoriten ein Verfahren vor. Phosphorite schliefst man mit Schwefelsäure auf, die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 386—391.

so gewonnene Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Ferrisulfat versetzt man mit einer genügenden Menge Wasser und zersetzt dann das ausgefällte phosphorsaure Eisenoxyd mit Kalilauge. *Tr.*

W. Hess. Ueber die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten[1]). — Verfasser hat die verschiedenen zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten vorgeschlagenen Methoden auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit geprüft. Besonders berücksichtigt wurde hierbei eine Modification der Acetatmethode von Glaser (JB. f. 1892, S. 2534). Glaser will gefunden haben, dafs phosphorsaure Thonerde bei einer Temperatur von 70° durch Ammoniumacetat quantitativ von der Formel $Al_2(PO_4)_2$ gefällt wird und dafs hierbei ein Mitfallen von phosphorsaurem Kalk vermieden wird. Verfasser hat bei dieser Prüfung der modificirten Glaser'schen Methode besonders folgende Punkte zu entscheiden versucht: 1. Ist unter den von Glaser angegebenen Bedingungen es möglich, einen Niederschlag von der Formel $Fe_2(PO_4)_2 + Al_2(PO_4)_2$ zu erhalten oder, wenn nicht, entstehen beim Ausfällen überhaupt Verbindungen von constanter Zusammensetzung? 2. Kann die Lösung, in der man die Fällung vornimmt, sauer sein oder mufs sie neutralisirt werden? 3. Sind die Niederschläge durch einmaliges Fällen kalkfrei zu erzielen? 4. Benutzt man zum Fällen neutrales oder saures Ammonacetat und in welcher Menge? 5. Mufs man die Fällung in einer überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Lösung vornehmen? 6. Wie stimmen die nach der Alkoholmethode erhaltenen Zahlen mit denen nach der Acetalmethode überein? Aus den diesbezüglichen Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dafs ein Niederschlag von der Zusammensetzung $Al_2(PO_4)_2 + Fe_2(PO_4)_2$ nicht zu erzielen war. Ein Erhitzen über 70° mufs unter allen Umständen vermieden werden. Das alte Verfahren, die Hälfte des gewogenen Phosphatniederschlages für P_2O_5 in Abrechnung zu bringen, ist wissenschaftlich als durchaus uncorrect zu bezeichnen. Man sollte daher den gewogenen Phosphatniederschlag stets wieder lösen und darin nach der Molybdän- oder Citratmethode die Phosphorsäure quantitativ bestimmen. Die Thatsache, dafs die nach dem Acetatverfahren erhaltenen Niederschläge keine gleichmäfsige Zusammensetzung zeigen, erklärt sich dadurch, dafs zwar in überschüssige Phosphorsäure enthaltenden Lösungen ursprünglich die normalen Phosphate gefällt werden, dafs diese aber durch das Auswaschen mit heifsem

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 679—683 u. 701—708.

Wasser theilweise in basische Phosphate verwandelt werden. Die Glaser'sche Angabe, dafs unter bestimmten Bedingungen nach dem Acetatverfahren aus Mineralphosphatlösungen direct kalkfreie Niederschläge erhalten werden können, konnte nicht bestätigt werden. Es gelingt jedoch, durch mehrmaliges Fällen mit saurer Ammonacetatlösung bei 70° und unter Phosphorsäurezusatz kalkfreie Niederschläge zu erhalten, ohne dafs Verluste an Thonerde sich nachweisen liefsen. Die mit dieser Modification des Acetatverfahrens erhaltenen Resultate stimmen in befriedigender Weise mit den nach der Alkoholmethode erhaltenen überein. Man kann daher die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Mineralphosphaten mit Hülfe des obigen Acetatverfahrens auf wesentlich schnellere und damit auch wohl zuverlässigere Weise vornehmen, als nach der umständlichen Alkoholmethode möglich ist. *Tr.*

Vincent Edwards. Bestimmung von Eisen und Thonerde in Phosphaten[1]). — An einem Floridaphosphat constatirte Verfasser, dafs bei Behandlung desselben mit Ammoniumcitrat bei 60° so viel Phosphorsäure in Lösung ging, als sich mit dem in der Probe enthaltenen Eisen und Aluminium verbinden kann. Er führt eine Analyse an, bei der er 1 g Substanz mit 50 ccm Ammoniumcitrat bei 60° behandelt, im Filtrat nach dem Zufügen von etwas Salpetersäure die Phosphorsäure mittelst citronensaurer Magnesia und Ammoniak bestimmt und im Filtrat vom Phosphorsäureniederschlage mit Schwefelammon, Eisen und Aluminium fällt. Der Eisengehalt wird dann titrimetrisch ermittelt; der Aluminiumgehalt ergiebt sich aus der Differenz. *Tr.*

S. Feitler. Notiz zur Aufschliefsung fluorhaltiger Phosphate[2]). — Bei der Aufschliefsung fluorhaltiger Phosphorite aus Südamerika in einer ungarischen Superphosphatfabrik belegten sich die Abzugscanäle und Kammern der Aufschliefsvorrichtung der Fabrik mit einem weifsen, lockeren Pulver, das sich in so grofsen Mengen sublimatartig ansetzte, dafs davon in einem Jahre zwei bis drei Waggons erhalten wurden. Die qualitative Prüfung dieser Substanz ergab als Hauptmenge Kieselsäure, aufserdem enthielt sie Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, K_2O, sowie P_2O_5, H_2SO_4, HFl, H_2SiFl_6 und geringe Mengen HCl. Die Bildung der Kieselsäure erklärt Verfasser durch Einwirkung von Wasser auf $SiFl_4$, das aus Fluorcalcium, Kieselsäure und Schwefelsäure entstanden ist, und meint, dafs diese leicht aufschliefsbare Kieselsäure sich vielleicht zu technischen Zwecken eignen dürfte. *Tr.*

---

[1]) Chem. News 70, 297. — [2]) Dingl. pol. J. 294, 188.

W. E. Wadman. Ersatzmittel für Weinstein, ihre Chemie und Analyse [1]). — Als Ersatzmittel für Cremor tartari (Weinstein) finden verschiedene Stoffe für Backzwecke Verwendung, deren activer saurer Bestandtheil das Monocalciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$, ist. In der Hauptsache unterscheidet man zwei Classen solcher Ersatzmittel: 1. Präparate, die aus Beinschwarz (Calciumphosphat) mittelst Schwefelsäure in Monocalciumphosphat verwandelt und nach dem Filtriren vom Gyps mit Stärke gemischt und getrocknet sind. Diese Präparate enthalten neben Monocalciumphosphat und Stärke einen kleinen Betrag freier Phosphorsäure, sowie eine beträchtliche Menge unlöslicher Phosphate und kommen unter dem Namen „Leached goods“ in den Handel. 2. Präparate, die sich von den unter Nr. 1 genannten durch ihren Gehalt an Gyps unterscheiden und meist sehr wenig Stärke enthalten. Verfasser hat Proben dieser beiden Typen analysirt. Während ein Präparat der ersten Classe 49,67 Proc. Monocalciumphosphat, 2,02 Proc. freie Phosphorsäure, 13,08 Proc. unlösliches Calciumphosphat, 0,85 Proc. Calciumsulfat und 26 Proc. Stärke enthielt, zeigte eine Probe der zweiten Classe 29,48 Proc. Monocalciumphosphat, 0,73 Proc. freie Phosphorsäure, 8,66 Proc. unlösliches Calciumphosphat, 48,70 Proc. Calciumsulfat und 3,27 Proc. Stärke. Bei den Präparaten der ersten Classe kommt dem Monocalciumphosphat und der freien Säure die neutralisirende Wirkung zu, und diese bilden mit Natriumbicarbonat vorwiegend Dicalciumphosphat und Dinatriumphosphat. Bei der zweiten Classe von Präparaten ist zunächst die Reaction genau so wie bei den Präparaten der Classe 1, dann aber tritt eine secundäre Reaction ein, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung: $3\,Na_2HPO_4 + 3\,CaSO_4 = Ca_3P_2O_8 + 3\,Na_2SO_4 + H_3PO_4$. Diese secundäre Reaction tritt aber erst beim Erhitzen ein. Hinsichtlich der Analyse solcher Präparate theilt der Verfasser mit, dafs man, um deren Stärke zu bestimmen, am besten das titrimetrische Verfahren mit Alkali und viel Phenolphtaleïn erst in der Kälte, dann in der Wärme ausführt. Die freie Phosphorsäure bestimmt man durch Titration mit Alkali unter Anwendung von Methylorange. Bezüglich der Menge des Monocalciumphosphates und der unlöslichen Phosphate sei erwähnt, dafs man erst die Gesammtphosphorsäure und dann die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt. Die Differenz hiervon giebt die unlösliche Phosphorsäure. Die besten Handelsmarken solcher Präparate haben eine solche Neutralisationsstärke,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 333—344.

dafs 100 Thle. der Probe 44 bis 45 Thle. Natriumbicarbonat neutralisiren. *Tr.*

Arsen, Wismuth, Vanadin. — Charles O. Curtman. Ueber einige Arsenikproben der amerikanischen Pharmakopöe[1]). — Um die günstigsten Versuchsbedingungen zur Prüfung auf Arsen mittelst Zinnchlorürlösung (Bettendorf'sche Arsenprobe) zu ermitteln, hat Verfasser 1. die Empfindlichkeitsgrenze, 2. das beste Verhältnifs der Reagentien, 3. den Einflufs von metallischem Zinn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorür und 4. den Einflufs, den die Anwesenheit anderer Substanzen auf diese Reaction ausübt, geprüft. Die äufserste Grenze der Arsenprobe für praktische Zwecke ist erreicht, wenn 1 ccm Lösung 0,03 mg As enthält. In diesem Falle mufs man jedoch aufser Zinnchlorür metallisches Zinn anwenden; natürlich ist diese Reaction nur anwendbar, wenn Antimon oder Wismuth abwesend ist. Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erhöht die Empfindlichkeitsgrenze nicht. Sowohl mit der von U. S. P. als auch von der Ph. G. vorgeschriebenen Zinnlösung tritt nach Ablauf einer Stunde die Reaction am schärfsten ein, wenn man 1 ccm der auf Arsen zu prüfenden Lösung mit 2,5 ccm Zinnchlorür versetzt. Bei Zinnzusatz scheinen gleiche Volumina am besten zu verwenden zu sein. Bei Anwesenheit von Antimon und Wismuth kann man den Zinnzusatz zur Zinnchlorürlösung nicht gebrauchen, da durch Zinn beide Metalle reducirt werden. Durch die Anwesenheit anderer Substanzen in dem Untersuchungsobject wurde die Reaction in keiner Weise beeinflufst. *Tr.*

Fr. Abba. Die Erkennung des Arsens in einem Maismehl mit Hülfe von Penicillium brevicaule[2]). — Um Maismehl, das zu einer Torte verbacken war, deren Genufs Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, auf Arsen zu prüfen, bediente sich Verfasser der Methode von Gosio. Diese Methode beruht darauf, dafs gewisse Schimmelpilze aus den Oxyden des Arsens bei Gegenwart eines geeigneten Nährbodens Arsenwasserstoff zu bilden vermögen. Verfasser sterilisirte zu diesem Zwecke eine kleine Menge des Mehles in Kölbchen, die sterilisirten Kartoffelbrei enthielten, und impfte dann die Proben mit Penicillium brevicaule. Nach 12stündigem Stehen im Brutschrank oder 36stündigem Stehen bei Zimmertemperatur machte sich ein

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 580—587. — [2]) Rivist. d'igiene c. San. publ. 1893, Nr. 23; Ref.: Hyg. Rundsch. 4, 325.

deutlicher Knoblauchgeruch bemerkbar. Die chemische Untersuchung führte zu demselben Ergebnifs, wie die bacteriologische. *Tr.*

Ch. O. Curtman. Die Vortheile und Bedingungen der Bettendorf'schen Arsenprobe [1]). — Nach Verfasser ist die äufserste Grenze der Reaction 0,03 mg As im Cubikcentimeter, wobei die Reaction nur durch gleichzeitigen Gebrauch von Zinn und Zinnchlorür eintritt. Natürlich ist dieser Weg nur möglich, wenn Antimon oder Wismuth nicht zugegen ist. Als bestes Mengenverhältnifs zwischen Reagens und Prüfungsobject empfiehlt sich, auf 1 ccm der Probe 2,5 ccm Reagens zu verwenden. Andere Substanzen im Probeobject haben auf die Schärfe und die Zeit des Eintretens der Reaction keinen Einflufs. *Tr.*

P. Jannasch. Ueber die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, sowie über die gleichzeitige Ermittelung ihres Arsengehaltes [2]). — In einem besonders construirten Apparate, dessen Einzelheiten ohne Abbildung sich kaum beschreiben lassen, wird die Substanz zuerst im Sauerstoffstrome erhitzt und dann das Arsen in einem getrockneten und erhitzten Salzsäuregasstrome verflüchtigt. Als Vorlage wird eine mit 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd und concentrirter Salpetersäure beschickte Kugel benutzt. Nach beendigter Salzsäuredestillation wird die Vorlageflüssigkeit eingeengt, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt, im Filtrat das überschüssige Baryumsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und dann die Arsensäure mittelst Ammoniak und Chlormagnesium gefällt. Mit Arsenkies ausgeführte Beleganalysen bestätigen die Zuverlässigkeit der Methode. *Tr.*

F. A. Gooch und B. Hodge. Nachweis und Abscheidung des Arsens bei Gegenwart von Antimon und Zinn [3]). — Verfasser haben im Anschlufs an eine frühere Methode, die eine quantitative Trennung des Arsens vom Antimon bezweckt, den Einflufs wiederholter Destillationen von geringen Mengen concentrirter Salzsäure auf Mischungen der Salze der oben genannten drei Elemente mit Jodkalium untersucht. Der zur Destillation von den Verfassern benutzte Apparat entspricht im Wesentlichen dem Destillationsapparat von Mohr. Die Versuche, welche mit Arsensäure, Jodkalium und Salzsäure (1,2) ausgeführt wurden, zeigen, dafs vier einander folgende Destillationen mit je 100 ccm genügen, um 0,01 g Arsen vollständig ins Destillat überzuführen, während eine

---

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 656—657. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 303—309. — [3]) Daselbst. S. 268—272; Sill. Am. J. 47, 382—385; Chem. News 70, 22—23.

einzige Destillation ausreicht, um alle Arsenmengen unter 0,003 g zu verflüchtigen. Das in das Destillat übergegangene Jod entfärbt man mit Zinnchlorür, bevor man das Arsen im Destillat mittelst Schwefelwasserstoff ausfällt. Weitere Versuche mit Antimonsalz zeigen, dafs Antimon in den Destillationsrückständen nachweisbar ist. Ist viel Antimon zugegen, so kann es in das Destillat übergehen, es zeigt sich das am Auftreten von braunen Dämpfen von Antimontrijodid. Auch Zinn bleibt im Rückstand, kann jedoch unter Umständen auch in das Destillat übergehen. Durch eine einzige Destillation kann man mit dieser Methode noch 0,0001 g Arsen bei Gegenwart von ca. 0,4 bis 0,5 g Antimon und Zinn erkennen, bei gröfseren Mengen von Antimon und Zinn können Theile davon ins Destillat übergehen. *Tr.*

P. Dieterich. Ueber die Grenzen der forensischen Verwerthbarkeit des chemischen Arsennachweises bei Exhumirungen[1]. — Verfasser empfiehlt bei Exhumirungen nebst den Leichenresten auch Friedhofserde, Sargstücke, Leichenkleider, künstliche Blumen, Bilder und ähnliche Gegenstände, die den Leichen in den Sarg gegeben werden, mit zu untersuchen, da diese Gegenstände häufig arsenhaltig sind und daher der Arsengehalt auf die Leiche übertragen werden kann. Das Hauptaugenmerk ist vor Allem darauf zu richten, in welcher Verfassung sich die Leiche befindet. Auch führt Verfasser Beispiele an, bei denen Arsenvergiftung constatirt wurde, die aber von freiwilligem Arsengenufs veranlafst war. *Tr.*

Ernst Barillot. Toxikologischer Nachweis und Bestimmung des Arsens[2]. — Verfasser beschreibt eine Modification des bekannten Marsh'schen Apparates, der es gestattet, die Zersetzung des Arsenwasserstoffes an der nach und nach auftretenden Ringbildung im zur Rothgluth erhitzten Rohre zu verfolgen. Die auf Arsen zu prüfende Leichensubstanz wird in bekannter Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zerstört, das Arsen als Sulfid gefällt und dieses mittelst rauchender Salpetersäure und Salpeter zu arseniger Säure oxydirt. Die Salpetersäure wird verjagt, indem man den Rückstand mit überschüssiger Schwefelsäure auf 200° erhitzt. In der schwefelsauren Lösung, die man dann erhält, kann man sich mittelst Brucin von der Abwesenheit der Salpetersäure überzeugen, während man mittelst m-Phenylendiaminchlorhydrat die Abwesenheit der salpetrigen Säure erkennt. Die schwefelsaure Flüssigkeit wird dann nach und nach in den vorgeschlagenen Apparat eingeführt, die Ringbildung kann an

---

[1] Apoth.-Zeitg. 9, 801—802. — [2] Bull. soc. chim. [3] 11, 958—959.

mehreren, gleichzeitig erhitzten Stellen eintreten, wenn der Apparat rasch entwickelt, während bei langsamem Gange des Apparates die Ringbildung nach und nach erfolgen wird. Nach der Methode von Gautier werden dann die abgeschnittenen Theile des Rohres, die Ringe enthalten, bis auf $^1/_{20}$ mg gewogen, dann mit rauchender Salpetersäure das Arsen gelöst und nach dem Trocknen die Rohrstücke wieder gewogen. *Tr.*

L. de Koningh. Ueber Arsenbestimmung[1]. — Da bei der Bestimmung des Arsens als Trisulfid leicht dasselbe mit Pentasulfid oder freiem Schwefel verunreinigt ist, so mufs man nachträglich besonders den Schwefel bestimmen. Zu diesem Zwecke löst man das Schwefelarsen in der Wärme in concentrirter Kalilauge, fügt Wasser und Kaliumpermanganat hinzu, bis die Flüssigkeit grünlichroth gefärbt ist, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum. Arsensäure mit Magnesiamixtur zu bestimmen, hält Verfasser für unsicher, da erstens die Mixtur ziemlich veränderlich ist und oft nach einiger Zeit, selbst bei Anwesenheit von viel Chlorammon beim Verdünnnen und Versetzen mit Ammoniak Magnesiumhydroxyd fallen läfst, andererseits auch, wie schon Power gezeigt hat, durch Jod- und Bromkalium gefällt werden kann. Genauer fällt hingegen die Bestimmung aus, wenn krystallisirtes Ammonium-Magnesiumchlorid durch Umlösen und Fällen mit Ammoniak gereinigt wird. *Tr.*

F. A. Gooch und H. P. Moseley. Nachweis und annähernde Bestimmung geringer Mengen von Arsen im Kupfer[2]. — Da, wie Headden und Salder[3] nachgewiesen haben, durch die Anwesenheit von Kupfer beim Marsh'schen Procefs das Arsen zurückgehalten wird, so schlagen Verfasser nachfolgendes Verfahren zum Nachweis des Arsens ein: 1 g Kupfer wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wird alsdann mit 2 bis 3 ccm starker Schwefelsäure eingeengt und der concentrirte Salzrückstand mit Bromkalium und Salzsäure destillirt. Das gewonnene Destillat wird dann nochmals unter Zusatz von Bromkalium destillirt, das zweite Destillat wird mit etwas arsenfreiem Zinnchlorür versetzt, um das Brom im Destillat in Bromwasserstoffsäure überzuführen, und schliefslich im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft. Bei der Darstellung des Arsenspiegels wurde der von Sanger[4] angegebene Apparat verwendet, während eine annähernde Schätzung

[1] Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 365—367; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 300. — [2] Zeitschr. anorg. Chem. 7, 127—131. — [3] JB. f. 1885, S. 1919. — [4] JB. f. 1891, S. 2449.

der Arsenmenge durch Vergleich mit Normalspiegeln nach Sanger erreicht wurde. Es gelingt mittelst dieser Methode, noch 0,0005 Proc. Arsen im Kupfer nachzuweisen. *Tr.*

F. Platten. Modification der Methode der Destillation mit Eisenchlorid zur Bestimmung des Arsens im Kupfer[1]). — Da im Handel speciell das Kupfer, das zu Draht verarbeitet werden soll, arsenfrei sein soll, so sind Methoden nöthig, um auch äufserst geringe Mengen von Arsen im Kupfer noch nachweisen zu können. Verfasser beschreibt verschiedene Methoden, die zum Arsennachweis in Kupfer Anwendung finden, und kommt schliefslich auf den sogenannten Eisenchlorid-Destillationsprocefs zu sprechen, welcher auf der Flüchtigkeit des Arsenchlorids beruht. Dieses von John Clark vorgeschlagene Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dafs man das Kupfer mit arsenfreiem Eisenchlorid destillirt und im Destillat das Arsen als Sulfid bestimmt. Diese Methode ist von Clark noch insofern modificirt, als dieser bei grofsen Mengen von Arsen das Destillat direct mit Jodlösung titrirte. Bei geringen Mengen von Arsen ist die genannte Modification nicht anwendbar, die Fällung des Arsens aber als Schwefelarsen und nachherige Bestimmung zu umständlich, es dürfte deshalb die von Platten empfohlene, nachstehend beschriebene Modification für die Meisten von Interesse sein. Verfasser benutzte hierzu nämlich eine schon im Fresenius niedergelegte Beobachtung, dafs As_2S_3 durch Kochen mit Wasser eine Zersetzung erfährt, indem arsenige Säure in Lösung geht und Schwefelwasserstoff entweicht. Es wird nun nach wie vor zunächst das Arsen im Destillat mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt und dieses dann eine bis zwei Stunden mit 400 bis 500 g Wasser gekocht. Die in Lösung gegangene arsenige Säure titrirt man dann mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. Frisch gefälltes Sulfid wird von Wasser leichter gelöst als Sulfid, das gestanden hat, auch ist zu bemerken, dafs es ganz unnöthig ist, die Fällung von der beigemengten Salzsäure zu befreien. *Tr.*

B. H. Paul und A. J. Cownley. Arsenik in Glycerin[2]). — Verfasser haben acht Glycerinproben auf ihren Arsengehalt geprüft. In zwei Proben fanden sie 0,01, in zwei weiteren 0,001 mg As in 1 ccm Glycerin, die übrigen waren arsenfrei, bis auf eine Probe, bei der bereits nach zehn Minuten eine Reaction eintrat. Mit Ausnahme dieser letztgenannten Probe zeigte keine Probe einen so hohen Arsengehalt, dafs man sie hätte beanstanden

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 324—326. — [2]) Pharm. J. Trans. **53**, 685.

können. Zur Prüfung des Glycerins auf Arsen haben Verfasser eine Modification der bekannten Gutzeit'schen Methode angewandt, indem sie eine Mischung von 2 ccm Glycerin mit 5 ccm Salzsäure (1 : 7) auf 1 g reines Zink im Reagensglase einwirken liefsen, zur Beseitigung von etwaigem Schwefelwasserstoff Jodlösung hinzugaben, und die Veränderung beobachteten, welche ein das Reagensglas verschliefsendes, mit ein bis zwei Tropfen Quecksilberchlorid befeuchtetes und dann getrocknetes Papier zeigte. Ist Arsen zugegen, so entsteht ein gelber Fleck auf dem Papier. *Tr.*

F. A. Gooch und J. K. Phelps. Ueber die Reduction der Arsensäure durch Einwirkung von Salzsäure und Bromkalium [1]). — Schneller als mit Jodkalium und Salzsäure läfst sich Arsensäure mit Bromkalium und Salzsäure reduciren und dann als Arsentrichlorid überdestilliren. Mit übergegangenes Brom verschwindet allmählich im Destillat, indem es das Arsen in seine höhere Oxydationsstufe verwandelt, weshalb Schwefelwasserstoff aus einer solchen Lösung langsam das Arsentrisulfid ausfällt. Man kann auch eine sofortige Fällung des Arsentrisulfids dadurch erreichen, dafs man vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs zu dem heifsen Destillat etwas salzsaure Zinnchlorürlösung zugiebt. Weder dieses im Destillat enthaltene Zinn, noch auch geringe Mengen von Zinn und Antimon, die bei Gemischen von Arsen, Antimon und Zinnsalzen eventuell in das Destillat übergehen können, werden durch Schwefelwasserstoff unter den vom Verfasser eingehaltenen Versuchsbedingungen gefällt. *Tr.*

W. Heintorf. Bestimmung des Wismuthgehaltes im Laboratorium auf St. Andreasberger Silberhütte im Oberharze [2]). — Beim Verschmelzen der Erze im Hochofen geht das meiste Wismuth ins Werkblei über. Beim Abtreiben desselben erfolgen: Abzug, Abstrich, Vorschlag-, Frisch- und arme Wismuthglätte, Herd- und Blicksilber. Der Abstrich wird gesaigert und der gesaigerte Abstrich zur Hartbleifabrikation verwandt. Abzug und Vorschlagglätte werden beim Erz- und Schlackenschmelzen vorgeschlagen, weshalb die beiden Producte auf Wismuth nicht untersucht werden. Der Wismuthgehalt wird daher nur bei Frischglätte, armer Wismuthglätte und Herd, sowie auch im Blicksilber bestimmt. Das Princip der chemischen Untersuchung ist folgendes: Man löst die auf Wismuth zu prüfende Substanz in verdünnter Salpetersäure, fällt mit Schwefelsäure das Blei, mit Kochsalz das Silber,

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 123—126; Sill. Am. J. 48, 216—218. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 351—353.

filtrirt, wäscht das Filter mit kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser acht bis zehn Mal nach, fällt im Filtrat das Wismuth mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak, kocht und filtrirt. Das kohlensaure Wismuth wird mit verdünnter Salzsäure gelöst, man legt alsdann zwei bis drei Stück 4 cm lange Eisendrahtstifte in die Flüssigkeit, stellt das Ganze warm und scheidet so das metallische Wismuth ab, das man auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter sammelt und dann wägt. *Tr.*

H. L. Robinson. Gegenwart von Vanadin im technischen Aetznatron [1]. — In einem Handels-Aetznatron hat Verfasser die Anwesenheit von Vanadium nachgewiesen. In 100 g konnte 0,0376 g V_2O_5 oder 0,0211 g Vanadium bestimmt werden. Als Vanadat scheint das Vanadium jedoch nicht im Aetznatron enthalten zu sein, auch ist es fraglich, aus welchem Material, das zur Aetznatronbereitung Verwendung findet, das Vanadium stammen könnte. *Tr.*

P. E. Browning. Reduction der Vanadinsäure durch Einwirkung von Weinsäure und Titration derselben in alkalischer Lösung durch Jod [2]. — Es sind bereits mehrere titrimetrische Methoden zur Bestimmung des Vanadins bekannt, auch eine jodometrische Methode ist von Holverscheit vorgeschlagen worden, die jedoch insofern etwas umständlich ist, als dabei eine Destillation nöthig ist. Verfasser hat nun die Vanadinsäure mittelst Weinsäure zu Vanadintetroxyd reducirt, dann die saure Lösung mit Kaliumbicarbonat alkalisch gemacht, nach dem Abkühlen eine bestimmte Menge überschüssiger Jodlösung von bekanntem Gehalt zugegeben und dann den Jodüberschufs mit arseniger Säure zurücktitrirt. Um Vanadinsäure mit Weinsäure, wie oben erwähnt, zu reduciren, kocht man, bis die Lösung eine schöne blaue Farbe erhält. Kommt dann später überschüssige Jodlösung zu der alkalischen Lösung, so verschwindet die blaue Farbe und die Lösung nimmt die Farbe des Jods an. *Tr.*

Kohlenstoff. — Eckley B. Coxe. Verwendung und Prüfung der Kleinkohle [3]. — In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die verschiedenen Arten der Kleinkohle und ihre Eigenschaften besprochen. Um die Verwendbarkeit der Kleinkohle für Feuerungszwecke zu beurtheilen, ist es erforderlich, eine Bestimmung der Korngröfse, des Gehaltes an Schiefer, Asche, Wasser und das

---

[1]) Chem. News 70, 199. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 7, 158—160. — [3]) Eng. 57, 2; Ref.: Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 294—295.

specifische Gewicht auszuführen. Die Korngröfse bestimmt man in einem Kasten, der Schubladen mit Böden aus Metallsieben verschiedener Lochweite besitzt. Zur Bestimmung des Schiefergehaltes benutzt man die Verschiedenheit im specifischen Gewicht des Schiefers und der Kohle; die Trennung der Bestandtheile erfolgt durch eine Zinkchloridlösung von geeigneter Dichte. Die Bestimmung des Wassergehaltes der Kohle erfolgt bei 107° in einem besonderen Apparat, über den das Nähere im Original nachgesehen werden mufs. Ebenso werden die brennbaren, flüchtigen Bestandtheile in einem besonderen Apparat bestimmt, während man den Schwefel- und Aschengehalt in der üblichen Weise ermittelt. Das specifische Gewicht der Kohle wird an einer guten Durchschnittsprobe durch Wägen in Wasser bestimmt. Der Verfasser giebt an, dafs die Differenz der Aschengehalte zweier aus derselben Grube erhaltenen Kohlenmengen der Differenz ihrer specifischen Gewichte nahezu proportional ist. *Kpl.*

Lychenheim. Bestimmung des Phosphorgehaltes in Kohlen und Koks [1]). — Die gesammte in den Kohlen enthaltene Phosphorsäure findet sich in der Asche, aus dieser kann man sie nach dem oxydirenden Schmelzen mit Soda und Salpeter oder aber direct durch Salzsäure ausziehen. Der Verfasser bespricht eine Reihe von Methoden, die er durchprobirt hat; bei allen wird die Phosphorsäure durch Molybdänlösung als Ammoniumphosphomolybdat gefällt. Sie unterscheiden sich kaum principiell, sondern nur durch die Mengenverhältnisse der Reagentien und durch die Reihenfolge der Operationen. Am schnellsten kommt man zum Ziel, wenn man die Asche mit Salzsäure eindampft, sodann mit Salpetersäure behandelt und die Phosphorsäure aus der erhaltenen Lösung als Ammonphosphormolybdat fällt. Es wird auch eine einfache Vorrichtung zum Veraschen der Kohle beschrieben. *Kpl.*

Robert H. Forbes. Eine zweckmäfsige Form des Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure [2]). — Der Apparat, der sowohl zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, als auch zur Verbrennung des Kohlenstoffs aus Eisen durch Chromsäure dienen kann, besteht aus einem kleinen Kolben, dessen Verschlufsstück einerseits ein Rohr mit Kaliumhydroxyd oder Natronkalk zum Entfernen der Kohlensäure aus der durchzusaugenden Luft trägt, während es andererseits mit einem Rückflufskühler versehen ist. An diesen schliefst sich ein Trockenrohr zum Trocknen der ent-

---

[1]) Transact. of Amer. Inst. of Min. Engin.; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 272—273. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 204—205.

wickelten Kohlensäure, sodann folgt der Kaliapparat und an diesen ist ein Aspirator angefügt. Der ganze Apparat enthält nichts principiell Neues, zeichnet sich vielmehr nur durch zweckmäſsige Anordnung der einzelnen Theile aus. Eine Figur ist dem Original beigefügt. *Kpl.*

Fl. Kratschmer und E. Wiener. Grundzüge einer neuen Bestimmungsmethode der Kohlensäure in der Luft[1]). — Verfasser gehen von der bekannten Thatsache aus, daſs bei der Titration von Natriumcarbonatlösung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator Entfärbung eintritt, wenn genau die Hälfte der zur völligen Zersetzung des Carbonats nöthigen Menge Schwefelsäure verbraucht ist. Zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft verfahren sie daher folgendermaſsen. Die zur Absorption der Kohlensäure verwendete Alkalihydratlösung wird unmittelbar vor dem Versuche auf eine Schwefelsäure eingestellt, von welcher 1 ccm genau 1 mg Kohlensäure entspricht. Mit 100 bis 200 ccm dieser Alkalilösung wird eine Flasche aus farblosem Glase von bekanntem Inhalte, welche die zu untersuchende Luft enthält, beschickt und etwa eine halbe Stunde lang geschüttelt. Um eine gröſsere Vertheilung der Alkalilösung zu bewirken, werden Glasperlen oder Glassplitter zugegeben. Nach beendigtem Schütteln wird die Lösung mit derselben Schwefelsäure wie vorher und Phenolphtaleïn bis zur Entfärbung titrirt. Braucht die Alkalilösung nach der Absorption der Kohlensäure b ccm, eine gleiche Menge der Alkalilösung vor der Absorption a ccm Schwefelsäure, so ist die Menge der in der untersuchten Luft enthaltenen Kohlensäure gleich $2(a-b)$ mg. *Kp.*

J. B. Cohen und G. Appleyard. Einfache Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft[2]). — Die Verfasser füllen eine 22 Unzen fassende Flasche durch einen Blasebalg mit Luft. Dann geben sie $^1/_3$ ccm einer Lösung von 0,2 g Phenolphtaleïn in 100 ccm verdünnten Alkohol (Alkohol und Wasser gleiche Volumina) und 10 ccm eines Kalkwassers folgender Darstellung zu. Gesättigtes Kalkwasser wird auf das 100 fache Volumen verdünnt und auf eine oben und unten tubulirte Flasche gefüllt. An dem unteren Tubus sitzt die Pipette mit einem Dreiwegehahn, dessen eine Stellung die Pipette volllaufen läſst, während die zweite das Ablaufen der Füllung gestattet. Die Pipette, wie der obere Tubus sind durch Natronkalkröhren geschützt. Nach der

[1]) Monatsh. Chem. 15, 429—432. — [2]) Chem. News 70, 111.

Beschickung wird die oben genannte Flasche geschüttelt. Entfärbung nach weniger als drei Minuten zeigt mehr als 0,07 Proc. Kohlensäure und somit schlechte Luft an, Entfärbung nach drei bis fünf Minuten zeigt 0,05 bis 0,07 Proc. an und somit erträgliche Luft, Entfärbung nach mehr als fünf Minuten Schütteln bedeutet gute Luft. *v. Lb.*

C. Kippenberger. Kritische Studien der Methoden der Kohlensäurebestimmung in Trink- und Mineralwässern, mit besonderer Berücksichtigung der Trennung der freien und halbgebundenen von der zu Monocarbonaten gebundenen Kohlensäure, nebst Beiträgen zur Kenntnifs der Bildung kohlensaurer Salze in den Wässern[1]. — Die Erhöhung der Löslichkeit, die Natriumchlorid bei frisch gefälltem Magnesium- und Calciumcarbonat bewirkt, wird nach dem Verfasser durch das Entstehen einer Doppelverbindung hervorgerufen. Diese Carbonate lassen sich bequem nachweisen, indem Hämatoxylin mit Magnesiumcarbonat eine Bläuung und Galleïn mit Calciumcarbonat eine hellrothe Färbung giebt. Mit Alkalisulfaten und -nitraten geben diese Indicatoren keine Färbung, wohl aber mit Alkalicarbonat, indem Hämatoxylin röthend, Galleïn bläuend einwirkt. Auch Kaliumsulfat löst Calcium- und Magnesiumcarbonat, doch erleidet hierbei das erstere eine doppelte Umsetzung. Alkalinitrat scheint Magnesiumcarbonat unter Bildung einer Doppelverbindung, Calciumcarbonat durch Umsetzung zu lösen. Magnesiumcarbonat löst Alkalidicarbonat zu Sesquicarbonaten beider Verbindungen, welche unter Abscheidung von neutralem Magnesiumcarbonat und Regeneration des Alkalidicarbonats sich wieder zerlegen. Die geringe Löslichkeitserhöhung, die bei Magnesiumcarbonat durch Zusatz von Alkalicarbonat eintritt, schreibt Verfasser der Entstehung einer Doppelverbindung zu. Da Calciumcarbonat in Alkalicarbonaten nicht einmal die Löslichkeit wie in Wasser besitzt, entstehen hier keine Doppelverbindungen. Alkalidicarbonat löst frisch gefälltes Ferrocarbonat zu Sesquicarbonaten, die durch die Luft zu Hydroxydul und Hydroxyd gelöst werden, während Alkalicarbonat die Löslichkeit vermindert. Frisch gefälltes Magnesiumcarbonat löst Magnesiumsulfat und -chlorid unter Bildung eines Doppelsalzes, dessen Löslichkeit in Wasser von der Concentration und der Temperatur der angewandten Lösung abhängt. Hämatoxylin, Galleïn, Gentianablau

[1] Forschungsber. über Lebensm. 1, 227—237, 263—275, 332—342, 374—389, 432—445, 477—496; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 176, 451, 495, 627, 854; 66, I, 133.

zeigen die Gegenwart von Magnesiumcarbonat in diesen Lösungen durch die entstehende Färbung an. Magnesiumcarbonat wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium unter Umsetzung, jedoch nicht quantitativ, gelöst. Magnesiumsulfatlösung setzt sich mit frisch gefälltem Calciumcarbonat unter Bildung von Magnesiumcarbonat um, das als Doppelverbindung mit dem Magnesiumsulfat in Lösung geht. Frisch gefälltes Ferrocarbonat setzt sich mit löslichen Magnesium- und Calciumsalzen um unter Bildung von unlöslichem Magnesiumcarbonat, bezw. Calciumcarbonat und löslichem Eisensalz, und zwar in constantem Verhältnifs zur Menge der angewandten löslichen Salze. Durch freie, gallertartige Kieselsäure tritt schon bei 14 bis 16° eine Zersetzung der Carbonate ein, die mit der Temperatur zunimmt. Verfasser bespricht sodann die Kohlensäurebestimmung durch Titration. Er theilt Versuche mit über die Grenze der Empfindlichkeit von Indicatoren und Reagenspapieren, über die Beeinflussung derselben durch Chlorbaryum- und Salmiaklösung und das Verhalten der Indicatoren gegenüber den Mono- und Dicarbonaten, den Alkalien, Erdalkalien sowie Magnesia. In Gegenwart von Ammonsalzen schlägt Verfasser Azolithmin und Uramin als Indicatoren vor. Verfasser geht dann auf die einschlägigen Arbeiten verschiedener Autoren näher ein. Bestimmt man freie Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat, so erhält man bei Benutzung von Tropäolin 000 und Phenolphtaleïn als Indicatoren die besten Resultate. Verfasser bespricht dann die verschiedenen Methoden, nach denen die Kohlensäure gewichtsanalytisch festgestellt wird. Zum Schlufs giebt er die Resultate, die er auf Grund seiner Methoden bei der Analyse verschiedener Süfs- und Mineralwässer erhalten hat. Carbonate und Dicarbonate bei Abwesenheit freier Kohlensäure titrirt Verfasser mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn in geschlossenen Gefäfsen. Dabei verwandeln sich alle Carbonate in Dicarbonate:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$$
$$2CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CaCO_3.CO_2 + H_2O.$$

Nach Zusatz von Methylorange wird dann bis zur beginnenden Rothfärbung titrirt, wodurch die Dicarbonate in Neutralsalze verwandelt werden:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Aus diesen Werthen lassen sich Mono- und Dicarbonate berechnen.

Op.

C. Kippenberger. Zur titrimetrischen Trennung von Hydroxyden und Carbonaten und Bicarbonaten und Carbonaten

der Alkalien, alkalischen Erden und der Magnesia[1]). — Verfasser hat unlängst[2]) mitgetheilt, dafs eine Anzahl von Indicatoren, wie *Hämatoxylin*, *Galleïn*, *Alcannin*, *Gentianablau*, *Bleu de Lyon* und *Bleu de Poirrier*, mit den Hydroxyden, Carbonaten und Bicarbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie des Magnesiums verschiedene Farbreactionen giebt, welche zur titrimetrischen Bestimmung der einzelnen Verbindungen benutzt werden können. Aus den Angaben des Verfassers geht indessen hervor, dafs von den angeführten Indicatoren kein einziger zur Bestimmung von Magnesiumcarbonat in den erwähnten Gemischen brauchbar ist, und dafs sich ebenso Gentianablau, Bleu de Poirrier, sowie Indigschwefelsäure und Flavescin nur sehr wenig zur Titration von Carbonaten neben Hydroxyden eignen. Somit bleiben nur Alcannin und Bleu de Lyon übrig, welche ebenso wie Phenolphtaleïn für diesen Zweck verwendbar sind. Die Titration wird, um Verluste an Kohlensäure zu vermeiden, unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln und in geschlossenen Gefäfsen so ausgeführt, dafs zunächst unter Zusatz eines der drei eben genannten Indicatoren bis zum Farbenumschlag titrirt, alsdann Methylorange zugesetzt und nunmehr zu Ende titrirt wird. In der ersten Phase der Titration wird, wenn es sich um Lösungen handelt, welche Carbonat und Hydroxyd enthalten, eine dem Hydroxyd und der Hälfte des Carbonats äquivalente Menge Säure, in der zweiten Phase die zweite Hälfte der zur völligen Zersetzung des Carbonats nöthigen Menge Säure verbraucht. Hieraus lassen sich die Mengen an Carbonat und Hydroxyd berechnen. Bei Mischungen von Bicarbonat und Carbonat ist in der ersten Phase der Reaction nur so viel Säure nöthig, als der Umwandlung des Carbonats in Bicarbonat entspricht. Die Bestimmung von Hydroxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle neben einander läfst sich so ausführen, dafs zunächst mit Hülfe eines der genannten Indicatoren die Gesammtalkalität ermittelt, darauf in einem anderen Theile der Lösung die Erdalkalihydroxyde mittelst überschüssiger titrirter Alkalicarbonatlösung gefällt werden, und in einem aliquoten Theile des Filtrats der Ueberschufs an Alkalicarbonat neben Alkalihydroxyd nach dem soeben mitgetheilten Verfahren bestimmt wird. *Kp.*

A. Wolkowicz. Zur Bestimmung der Kohlensäure bei Anwesenheit von löslichen Sulfiden[3]). — Um bei der *quantitativen*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 495—501. — [2]) Vgl. das vorstehende Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 165.

Bestimmung von Kohlensäure in Gegenwart löslicher Sulfide den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, wird in das Entwickelungskölbchen des Fresenius'schen Apparates (nach vollständiger Zusammenstellung) ein Ueberschufs einer 20 proc. Kupferchloridlösung hineingebracht, wobei das in Salzsäure unlösliche Kupfersulfid entsteht. Kupfersulfat ist weniger geeignet. *Kpl.*

Silicium, Titan, Zirkon, Zinn. — W. F. Hillebrand. Eine Aufforderung zur gröfseren Vollständigkeit bei Gesteinsanalysen [1]). — An der Hand von Beispielen weist der Verfasser darauf hin, dafs die vielfach üblichen unvollständigen Analysen von Gesteinen u. s. w. zu ganz falschen Vorstellungen über die Natur derselben führen können; er fordert allgemein, dafs wenigstens stets die vorhandenen Elemente angegeben werden, wenn auch ihre genaue quantitative Bestimmung unterbleibt. Auch eine mikroskopische Prüfung des analysirten Materials wird empfohlen. *Kpl.*

Robert Sachsse und Arthur Becker. Die Aufschliefsung von Silikaten durch Eisenoxydul und Manganoxydul [2]). — *Eisenoxydul* und *Manganoxydul* üben auf die Silikate eine aufschliefsende Wirkung aus, deren Gröfse je nach der Natur des Silikates sehr verschieden ist und die auch stark von dem Mischungsgrade beider Substanzen abhängt. Die Versuche der Verfasser wurden in der Weise ausgeführt, dafs das aufzuschliefsende Silikat mit Braunstein resp. mit Eisenoxyd gemischt und das Gemenge im Wasserstoffstrome geglüht wurde, wobei die Oxyde sich reducirten und auf das Silikat sodann einwirken konnten. Das Manganoxydul wirkt intensiver als das Eisenoxydul. Die Mengen nicht aufgeschlossenen Silikates schwanken je nach dem Material von etwa 6 Proc. bis zu 76 Proc. *Kpl.*

P. Jannasch. Ueber die Aufschliefsung von Silikaten unter Druck durch concentrirte Salzsäure [3]). — Verfasser zeigt an, dafs er weiter mit der Aufschliefsung von Silikaten durch Salzsäure unter Druck beschäftigt ist. Er benutzt dazu gewalzte Mannesmann-sche Eisenbomben, welche noch mit besonderen Vorrichtungen versehen sind und es gestatten, die mit dem Reactionsgemisch beschickten, zugeschmolzenen Glasröhren im Gattermann'schen Röhrenofen gefahrlos auf 400° zu erhitzen. *Kp.*

Alexander Cameron. Die Bestimmung der Kieselsäure [4]). — Wenn man die durch Alkalien aufgeschlossene und durch Säuren wieder abgeschiedene Kieselsäure lediglich auf dem

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 90—93. — [2]) Landw. Ver.-Stat. 45, 147—151. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 72. — [4]) Chem. News 69, 171—172.

Wasserbade eintrocknet, so verbleibt eine gröfsere Menge derselben in wasserlöslichem Zustande und geht ins Filtrat, als wenn man zum Entwässern *höhere* Temperaturen anwendet. Um die Kieselsäure quantitativ zu sammeln, ist es erforderlich, das erste und event. auch die späteren Filtrate wieder einzudampfen, am besten unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure, um auch die noch gelösten Mengen derselben abzuscheiden. Gegenwart von Thonerde, Eisen, Calcium oder organischer Substanz beeinflussen die Kieselsäurebestimmung nicht wesentlich; doch ist es in solchen Fällen nicht empfehlenswerth, beim Eindampfen Schwefelsäure hinzuzufügen, weil sich sonst schon schwer lösliche Verbindungen bilden, die sich der Kieselsäure beimengen. — Etwas wesentlich Neues dürfte diese Arbeit kaum enthalten. *Kpl.*

S. W. Shimer. Notiz über die Bestimmung der Kieselsäure in Hochofenschlacke [1]). — Beim Verarbeiten aluminiumhaltiger Erze unter Zusatz magnesiumhaltiger Kalksteine können sich in der Hochofenschlacke spinellartige Magnesiumaluminate bilden, die bei der Analyse durch Schmelzen mit Alkalicarbonat nicht zersetzt werden und sich in Folge dessen der durch Säuren abgeschiedenen Kieselsäure beimengen. Deswegen ist in solchen Fällen stets eine Behandlung der Kieselsäure mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure erforderlich. *Kpl.*

A. Emmerling. Ueber eine einfache Methode für den Nachweis und die annähernde Bestimmung von Sand in Futtermitteln, Mehlen und dergl. [2]). — Um von den soeben genannten leichteren organischen Substanzen den etwa vorhandenen Sand abzuschlämmen, benutzt der Verfasser eine Zinkvitriollösung von 1 kg krystallisirtem Salz in 725 g Wasser (spec. Gew. = 1,43). Diese Lösung wird in einem geeigneten Apparat mit Wasser überschichtet, auf dieses bringt man das zu untersuchende Object und rührt vorsichtig um, wobei der Sand nach unten sinkt. Will man ihn quantitativ bestimmen, so führt man den Versuch in einem trichterartigen, am unteren Ende mit einem graduirten Röhrchen versehenen Gefäfse aus; in dieses fällt der Sand hinein. Seine Menge wird — annähernd — direct an der Scala abgelesen. *Kpl.*

Charles Baskerville. Die Abscheidung des Zirkoniums durch schweflige Säure [3]). — Beim Kochen einer schwefelsauren Lösung von Zirkonoxyd mit schwefliger Säure tritt keine Fällung

[1]) Amer. Chem. J. **16**, 501—502. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 46—48. — [3]) Amer. Chem. J. **16**, 475—476.

ein und auch der nach annäherndem Neutralisiren mit Ammoniak entstehende Niederschlag enthält nicht alles Zirkon. Wenn man dagegen zu einer Lösung von *Zirkonchlorid* schweflige Säure hinzufügt, so entsteht schon in der Kälte ein dichter Niederschlag. Kocht man eine solche schwach salzsaure Lösung mit schwefliger Säure einige Minuten, so wird das gelöste Zirkon quantitativ ausgefällt. Der Niederschlag ist gut filtrirbar. — Dies Verfahren zur Abscheidung des Zirkons kann auch mit Vortheil zur Trennung desselben von *Eisen* und *Aluminium* dienen. *Kpl.*

G. Denigès. Schneller Nachweis des Zinns[1]). — Der Nachweis von *Zinn in einem Salzgemisch* kann man zweckmäſsig durch das „Molybdo-Schwefelsäurereagens" führen. Dieses besteht aus 10 g Ammonmolybdat, 100 ccm reiner Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. Es wird durch organische und anorganische Reductionsmittel blau gefärbt, in den meisten Fällen jedoch nur in der Hitze, während in der Kälte die Reaction nur sehr langsam eintritt. *Stannosalze* bewirken dagegen auch in der Kälte eine energische Reduction. Ebenso verhalten sich die Salze der hydroschwefligen Säure, die Ferrosalze und die Cuproverbindungen. Da nun in saurer Lösung Hydrosulfite nicht beständig sind, da ferner Cuprosalze in Wasser unlöslich sind, so kann man — falls Ferrosalze nicht vorhanden — nach geeigneter Vorbehandlung der Substanz mit dem erwähnten Reagens das Zinn nachweisen. Wesentlich sicherer wird der Nachweis, wenn man das Metall zuerst durch Zink in einem Platingefäſs ausfällt, sodann durch Salzsäure in Chlorür verwandelt, dieses in Wasser löst und die Lösung mit Molybdoschwefelsäure prüft. Um in einer Legirung, aus der wegen der geringen Menge das vorhandene Eisen nicht entfernt werden kann, das Zinn nachzuweisen, bedient sich Denigès der *Amethystinreaction*. Das benutzte Reagens wird hergestellt durch Lösen von 0,5 g *Brucin* in 5 ccm Salpetersäure, Verdünnen der rothen Lösung auf 250 ccm und einviertelstündiges Kochen, wobei sie sich gelb färbt. Diese Flüssigkeit enthält ein Nitroderivat des Brucins „*Kakothelin*"; sie nimmt durch Reductionsmittel eine rothviolette Färbung an und enthält dann das noch wenig untersuchte „*Amethystin*". Um das Zinn nachzuweisen, ist es also nur nöthig, die Stannosalzlösung zu der siedenden Reagenslösung hinzuzufügen, wobei eine Amethystfärbung auftritt. Der Nachweis des Zinns in der *Metazinnsäure* und ähnlichen schwer zu behandelnden Sauerstoffverbindungen

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 207—212.

kann in der Weise ausgeführt werden, dafs man das zu untersuchende Object mit Zink und Salzsäure zusammenbringt, wodurch sich metallisches Zinn abscheidet, weil auch unlösliche Zinnverbindungen durch nascirenden Wasserstoff reducirt werden. Zur Identificirung kann man nach dem Wiederauflösen des Metalls die oben charakterisirten Methoden benutzen. *Kpl.*

Frank L. Teed. Notiz über die Analyse von Phosphorzinn [1]). — Zur Analyse wird die Legirung mit Salpetersäure oxydirt, deren Ueberschufs man durch Ammonchlorid zersetzt. Sodann macht man die Lösung mit Ammoniak alkalisch und setzt Ammonsulfid zu, bis alles Zinn gelöst ist, wobei Spuren anderer Metalle, die in Ammonsulfid unlöslich sind, zurückbleiben. Das Zinnsulfid fällt man durch Säuren, in Filtrat bestimmt man die Phosphorsäure. Diese Methode von Teed giebt nach B. Dyer keine guten Resultate, vielmehr verfährt man besser folgendermafsen: Man oxydirt das Metall mit Salpetersäure und setzt dann Chlorwasserstoffsäure zu, so dafs alles Zinn in Lösung geht. Sodann bestimmt man die Phosphorsäure mit Molybdänlösung. — Ein directes Auflösen der Legirung in Salzsäure verursacht einen Verlust an Phosphor. *Kpl.*

W. Hampe. Verfahren zur quantitativen Trennung von Arsen, Antimon und Zinn [2]). — Arsen, Antimon und Zinn erhält man im Laufe der gewöhnlichen quantitativen Analyse zunächst in Form ihrer Sulfosalzlösung; aus dieser fällt man die Sulfide nun nach Hampe's Vorschlag durch Säuren aus, filtrirt sie ab und bringt den Niederschlag in ein Becherglas, während man den auf dem Filter verbliebenen Rest mit wenig Schwefelammon löst und zur Hauptmenge hinzufliefsen läfst. Das Gemisch im Becherglase oxydirt man mit concentrirter Salzsäure und Kaliumchlorat; sodann fügt man zur Lösung Weinsäure hinzu und filtrirt sie. Nach dem Uebersättigen des Filtrates mit Ammoniak fällt man aus möglichst concentrirter Lösung das Arsen als Ammoniummagnesiumarsenat, welches man event. nochmals löst und ausfällt. Die antimon- und zinnhaltige Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit Schwefelwasserstoff behandelt; die abfiltrirten Sulfide bringt man in ein Becherglas, wobei man das am Filter Festhaftende mit Schwefelnatrium löst, und dann versetzt man die concentrirte kalte Lösung der Natriumsulfosalze in kleinen Portionen mit Natriumsuperoxyd; es bildet sich Natriumstannat und Natriumpyroantimonat. Dieses letzte scheidet man nach dem Aufkochen

[1]) Analyst 19, 133—134. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1900—1901.

mit verdünntem Alkohol vollständig ab, filtrirt es nach 24 Stunden und wäscht mit verdünntem Alkohol aus. Zur Bestimmung löst man es in weinsäurehaltiger Salzsäure, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und behandelt das Sulfid in bekannter Weise. In das Filtrat vom Natriumpyroantimonat wird Schwefelwasserstoff geleitet; das Zinnsulfid führt man in Zinnsäure über. Wenn viel Antimon mit wenig Zinn und Arsen vorhanden ist, so kann man auch zuerst das Natriumpyroantimonat ausfällen und später erst Zinn und Arsen trennen. *Kpl.*

Mengin. Trennung und Bestimmung des Zinns und Antimons in einer Legirung[1]). — Man behandelt die zu untersuchende Legirung mit Salpetersäure, welche die übrigen Metalle auflöst, Zinn und Antimon jedoch als Oxyde ungelöst zurückläfst. Diese werden gesammelt, gewogen und darauf mit Salzsäure und einem Stück Zinn etwa drei Stunden hindurch auf dem Sandbade behandelt. Hierdurch geht das Zinn als Chlorür in Lösung, während das Antimonoxyd durch den nascirenden Wasserstoff zu metallischem Antimon reducirt wird. Das schwarze Metallpulver wird unter Luftabschlufs mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Eine Oxydation ist weder beim Waschen, noch beim Trocknen zu befürchten. Der Zinngehalt wird durch Rechnung gefunden. *Kp.*

Metallanalyse, Allgemeines. — Edmund Jensch. Zur Probenahme von Metallaschen für die chemische Untersuchung[2]). — Nur durch Trennung der pulverförmigen, zumeist oxydischen Theile von den stückigen, vorwiegend metallischen Partien unter genauester Bestimmung der Mengenverhältnisse beider läfst sich eine richtige Probenahme von Metallaschen ausführen [vgl. auch Rürup[3])]. — Dasselbe gilt für die Gestellmasse der oberschlesischen Hochöfen, die sich so stark mit Zink, Blei und deren Oxyden anreichert, dafs sie ein beliebtes Zuschlagsmaterial für den Zinkhüttenbetrieb geworden ist. Die Probenahme ist hier noch weit schwieriger; man mufs die gewogene Masse auf Kugelmühlen zerkleinern, die Metallklumpen, welche in der Mühle zurückbleiben, wägen und analysiren, aus dem Mahlgut eine Durchschnittsprobe ziehen, aus dieser die Metalltheile absieben u. s. w. Durchschnittsproben aus den gröfseren Metallklumpen werden durch Einschmelzen gewonnen. Wo eine Kugelmühle nicht zur Verfügung

---

[1]) Compt. rend. **119**, 224—226. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 70. — [3]) Daselbst, S. 32.

steht, kann als Zerkleinerungsapparat ein Kollergang angewandt werden; das Verfahren wird dementsprechend abgeändert. *Cr.*

H. N. Warren. Die lösende Wirkung der Tartrate auf die Metallhydroxyde[1]). — Die bekannte lösende Wirkung von Seignettesalz gegenüber Ferri- und Cupriverbindungen zeigt sich auch gegenüber Ferroverbindungen, mit welchen tiefgrüne Lösungen entstehen; ebenso werden die Hydroxyde von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium gelöst. Selbst die Niederschläge, welche in Lösungen von Baryum, Strontium, Magnesium und Calcium hervorgebracht werden, lösen sich in bedeutender Menge beim Sieden mit einer concentrirten Lösung von Seignettesalz. Nicht allein Antimonoxychlorid, sondern auch Wismuthoxychlorid ist in einer Seignettesalzlösung löslich, wenn diese in hinlänglicher Menge und bei Siedetemperatur angewandt wird. Auch die Stanniverbindungen sind in Seignettesalzlösung löslich. — Cadmiumcarbonat scheint eine Ausnahme zu bilden; es ist in neutralen Tartratlösungen unlöslich; vielleicht können daher Cadmiumverbindungen durch dieses Verhalten von Kupferverbindungen getrennt werden. *Cr.*

G. Neumann. Quantitative Analyse von Schwermetallen durch Titriren mit Natriumsulfid[2]). — Die directe Titration der Schwermetalle mit Alkalisulfid bis zum Auftreten der alkalischen Reaction unter Anwendung von Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator ist deswegen unmöglich, weil die Alkalisulfide auf die Indicatorfarbstoffe einwirken. Verfasser wendet eine Methode an, bei der die zu bestimmenden Salze neutral sein müssen. Andernfalls mufs die freie Säure entfernt werden, indem man aus den Chloriden durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit Alkohol die überschüssige Salzsäure entfernt. Saure Sulfate oder Nitrate verwandelt Verfasser zuerst in ihre Chloride, indem er die ersteren mit Chlorbaryum und Salzsäure behandelt, die letzteren zweimalig mit concentrirter Salzsäure abraucht. Zu dem Metallsalz giebt man einen grofsen Ueberschufs verdünnter titrirter Alkalisulfidlösung und füllt in einem Mefskolben bis zur Marke mit Wasser auf, an dessen Stelle Verfasser meist zur schnelleren Klärung der Flüssigkeit und besserem Absetzen des Niederschlags eine 20 proc. Natriumchloridlösung mit Vortheil verwendet. Ein aliquoter Theil der Flüssigkeit wird durch ein Faltenfilter gegossen und nach Zugabe einer $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure gekocht, bis kein Schwefelwasserstoff mehr nachzuweisen ist

[1]) Chem. News 69, 125. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 495—504.

und mit Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Die Brauchbarkeit der Methode ergiebt sich aus einer Anzahl Beleganalysen von Aluminium-Kalium-Alaun, Zinksulfat, Silbernitrat, Kalium-Brom-Alaun, Kupfersulfat, Bleinitrat, Nickelammoniumsulfat, Kobaltsulfat, Manganammoniumsulfat, Ferroammoniumsulfat, Ferrichlorid und Cadmiumsulfat. *Op.*

P. Jannasch. Ueber die Trennung des Arsens, des Zinns oder des Antimons von Blei, Kupfer, Silber, Cadmium, Kobalt, Nickel u. s. w. [1]). — Durch die Angabe von Drown und Eldridge über die Verdampfbarkeit von Zinnchloridlösungen veranlafst, berichtet Verfasser vorläufig über die Anwendung seines Salzsäurestrom-Verfahrens auf die Trennung des Arsens von einer Reihe anderer Metalle. Zu den quantitativen Arsentrennungen bedient er sich eines besonderen aus Nickelmetall hergestellten, verschliefsbaren und mit Thermometer und Glimmerfensterchen versehenen Luftbades, in welchem der Glasapparat erhitzt wird, worin die zu trennenden Metalllösungen mit Salpetersäure oder Salpetersalzsäure gelöst, eingetrocknet und sodann im Salzsäurestrom bei der hierfür erforderlichen Temperatur destillirt werden. Das in besonderen Vorlagen aufgefangene Arsen wird dann für sich abgeschieden und gewogen. Bei einer auf diese Art versuchten Trennung von Zinn und Arsen wird die grofse Flüchtigkeit des vorhandenen Zinnchlorids gefunden; directe Trennungen des Zinns von schweren flüchtigen Metallen wurden dann sofort in Angriff genommen. Das Zinnchlorid wird in besonderen Vorlagen aufgefangen, und aus den Lösungen wird das Zinn nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfid durch Ansäuern als Zinnsulfid gefällt und zuletzt als Zinnoxyd gewogen. *Cr.*

G. Nass. Ueber die quantitative Bestimmung von Mangan, Magnesium, Zink, Nickel, mittelst der Oxalatmethode nach Prof. A. Classen [2]). — Bei der quantitativen Bestimmung des Mangans nach der von Classen angegebenen Methode erhielt Verfasser durchaus keine befriedigenden Resultate, ebenso Kefsler und Kofahl, die die Methode ebenfalls einer Nachprüfung unterworfen hatten. Letztere wiesen nach, dafs das Manganoxalat sowohl in Kaliumoxalatlösung, als auch in Essigsäure und in der von Classen vorgeschlagenen Waschflüssigkeit in nicht unbeträchtlichen Mengen löslich sei, wodurch Verluste an Mangan entstehen, die den Werth der Methode vollständig in Frage zu stellen vermögen und dieselbe als absolut unbrauchbar charakterisiren.

---

[1]) Ber. 27, 3335—3336. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 501—508.

Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich nun darauf, ob es überhaupt möglich sei, in der ursprünglichen Fällungsflüssigkeit das Mangan nach der Classen'schen Methode quantitativ abzuscheiden. Die Resultate einer grofsen Reihe von Versuchen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Gehalt der Essigsäure an $CH_3.COOH$ in Proc.	Verlust an Mn in Proc. bei Anwendung von 50 ccm	75 ccm	100 ccm
80	3,36	1,64	1,19
85	3,17	1,58	0,87
90	2,88	1,45	0,797
95	2,12	1,07	0,57
99	2,57	1,34	0,87.

Aus dieser Zusammenstellung erhellt, dafs bei zunehmenden Mengen derselben Essigsäure der Verlust an Mangan abnimmt, dafs derselbe ferner abnimmt bei Anwendung von 95 Proc. Essigsäure und am geringsten ist bei Zusatz von 125 ccm derselben. Der Verlust beträgt jedoch auch hier noch 0,5 Proc. Es ist also nicht möglich, eine quantitative Fällung des Mangans nach dieser Methode zu erzielen und bei Anwendung der von Classen vorgeschlagenen Waschflüssigkeit ist der Verlust wegen der Löslichkeit von Manganoxalat in derselben noch gröfser, die Methode in dieser Form also unbrauchbar. *Magnesium.* Die Bestimmung des Magnesiums geschieht unter Anwendung von neutralem Ammonoxalat wie beim Mangan. Man erhält hierbei gut brauchbare Resultate. Auch die Bestimmung des *Zinks* gelingt mit neutralem Ammonoxalat recht gut, wie auch Kofahl nachgewiesen hat. Verfährt man in derselben Weise zur Bestimmung des *Kobalts*, so ist keine quantitative Ausfällung zu erzielen, wie schon Kofahl nachgewiesen hat; auch ein erneuter Zusatz von concentrirter Essigsäure zum eingeengten Filtrat von Kobaltoxalat vervollständigt die Abscheidung nicht. Ebenso gelang es nicht, in der ursprünglichen Flüssigkeit eine quantitative Ausscheidung von *Nickeloxalat* zu erhalten. Auch hier werden die Resultate durch Anwendung der vorgeschriebenen Waschflüssigkeit noch ungenauer. Die Versuche von Kofahl führten zu keinem anderen Schlufs. Die Oxalatmethode liefert also bei ihrer Anwendung zur Bestimmung von Magnesium und Zink brauchbare Resultate, ist dagegen für Mangan, Kobalt und Nickel durchaus zu verwerfen. *B.*

Alkalimetalle. — P. L. Aslanoglou. Bestimmung von Carbonaten und Aetzalkalien in Gemischen[1]). — Wenn man die

[1]) Chem. News 70, 166—167.

Gesammtalkalität eines Gemisches von Alkalihydroxyd und -carbonat zunächst mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure und Methylorange als Indicator und darauf in einer anderen Portion die nur vom Aetzalkali herrührende Alkalität mit Phenolphtaleïn als Indicator titrirt, so fallen die Resultate für das Hydroxyd zu hoch und demgemäfs für das Carbonat, welches aus der Differenz gefunden wird, zu niedrig aus. Dagegen erhält man stimmende Ergebnisse, wenn man in einer Probe die Gesammtalkalität durch Titration mit Methylorange als Indicator, in einer anderen vermittelst des Schrötter'schen Kohlensäurebestimmungsapparates die Menge der Kohlensäure ermittelt und daraus den Gehalt an Carbonat sowie an Hydroxyd berechnet. Zur Zersetzung des Carbonates in dem eben erwähnten Apparate eignen sich Salzsäure oder Salpetersäure besser, als Schwefelsäure. *Kp.*

C. A. Seyler. Bestimmung von Carbonaten und Aetzalkalien in Gemischen [1]). — Bei der Bestimmung von Carbonaten und Aetzalkalien in Gemischen durch zweimalige Titration unter Verwendung von Methylorange und Phenolphtaleïn als Indicatoren ist Aslanoglou [2]) zu völlig unzulänglichen Ergebnissen gelangt. Verfasser zeigt, dafs diese auf einem Mifsverständnifs seitens jenes Autors beruhen, da bekanntlich mit Phenolphtaleïn Neutralität eintritt, wenn die Hälfte des Carbonats unter Entstehung von Bicarbonat zersetzt ist. Es ergiebt sich demnach die Menge an vorhandenem Carbonat durch Multiplication der Differenz der beiden Titrationen mit zwei. Hierbei ist Voraussetzung, dafs die Titration mit Phenolphtaleïn in genügend verdünnter Lösung vorgenommen wird, um einen Verlust von Kohlendioxyd durch Entweichen zu vermeiden, eine Bedingung, welche von Aslanoglou nicht inne gehalten wurde. Wenn auch Phenolphtaleïn an sich für die Bestimmung von Carbonaten als ein besonders geeigneter Indicator nicht zu betrachten ist, so können dennoch unter Beobachtung der nothwendigen Vorsichtsmafsregeln mittelst desselben Carbonate für sich oder in Gemengen mit Hydroxyden oder Dicarbonaten mit hinlänglicher Genauigkeit titrirt werden. Die vom Verfasser mitgetheilten Resultate werden auch durch die Versuche von Kippenberger [3]) bestätigt. *Kp.*

R. Fasbender. Ueber die Doppelchloride der Alkalimetalle mit Gold und die Trennung der Alkalien unter einander [4]). —

---

[1]) Chem. News 70, 187—188. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Dieser JB., S. 2481. — [4]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 1—4; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 409—410.

Natriumgoldchlorid ist aufser in Wasser und Alkohol auch in Aether löslich. Das aus diesem umkrystallisirte Salz hat die Zusammensetzung $NaCl . AuCl_3 . 2 H_2O$. Im Gegensatz zum Natriumsalz ist das *Kaliumsalz* in Aether unlöslich und ist, aus Alkohol umkrystallisirt und mit Aether gewaschen, krystallwasserfrei. Das *Lithiumsalz*, $LiCl . AuCl_3 . 4 H_2O$, aus Alkohol krystallisirt und mit Aether gereinigt, erweist sich ungleich weniger beständig, als die beiden vorhergehenden Salze. Aus der verschiedenen Löslichkeit dieser beiden Doppelsalze in Aether ergiebt sich eine Methode zur Trennung von Kalium und Natrium. Die von einander geschiedenen Salze werden darauf in wässeriger Lösung durch Zusatz von alkalifreier Oxalsäure zerlegt. Jedoch darf die Goldchloridlösung nicht im Ueberschufs zugesetzt und mufs das Salzgemisch durch längeres Trocknen bei 100 bis 110° erst von anhaftender Säure völlig befreit werden. Andernfalls ist das Kaliumdoppelsalz gleichfalls in Aether löslich. Das Verfahren kann auch zur Trennung des Lithiums, sowie wahrscheinlich auch des Rubidiums von Natrium und Kalium dienen. *Kp.*

R. Fasbender. Ueber die Doppelchloride der Alkalimetalle mit Gold und die Trennung der Alkalien von einander [1]. — *Kalium-* und *Rubidiumgoldchlorid* lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Das Kaliumsalz ist in etwa 4 Thln., das Rubidiumsalz in etwa 54 Thln. 98proc. Alkohol löslich. Das auf solche Weise von Kalium frei zu erhaltende *Rubidiumgoldchlorid* hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $AuCl_3 . RbCl$. Zur Bestimmung des Rubidiums in demselben reducirt man das Salz in wässeriger Lösung mit Oxalsäure, dampft das Filtrat ein und raucht den Rückstand mit Schwefelsäure ab. Das entstandene neutrale Sulfat wird in Wasser gelöst, mit einem Ueberschufs von Ammoniumcarbonat zur Trockne gedampft und das Rubidium als Carbonat bestimmt. *Kp.*

J. van Eyk. Natriumkobaltinitrit als Reagens auf Kalium [2]. — Das Reagens stellt Verfasser in Anlehnung an das amerikanische Arzneibuch her. Zu einer Lösung von 30 g Kobaltnitrat in 60 g Wasser werden 50 g Natriumnitrit, mit Wasser zu 100 ccm gelöst, hinzugefügt, und das Ganze nach Beendigung der Stickoxydentwickelung filtrirt. Durch Alkohol wird das Natriumkobaltnitrit aus seiner wässerigen Lösung gefällt. Mit Kaliumsalzen

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 227—229; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 609. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 136—139; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1162.

in einer Verdünnung von 1:10000 giebt das Reagens noch einen Niederschlag von *Kaliumkobaltinitrit.* Zur Fällung von Salzen des Ammoniums und der übrigen Metalle müssen die Lösungen beträchtlich concentrirter sein. *Kp.*

N. Robinson. Einige Fehlerquellen in unseren Methoden zur Bestimmung von Kali in Düngemitteln und deutschen Kalisalzen [1]). — Verfasser hat, veranlaſst durch die vielfach geäuſserten Bedenken, die drei gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung von Kali, die Methode von Lindo-Gladding, die alternirende und die Methode von Staſsfurt oder Anhalt, einer Nachprüfung unterzogen. Als wesentlichstes Bedenken gegen alle drei Methoden ist die Beobachtung geltend zu machen, daſs beim Ausfällen der Nebenbestandtheile — Kalk, Eisen, Schwefelsäure — durch die entstehenden Niederschläge mehr oder weniger groſse Mengen Kaliumsalz mitgerissen werden und durch Auswaschen nicht wieder gewonnen werden können. Bei der Methode von Lindo-Gladding kommt hinzu, daſs beim Waschen sowohl mit Alkohol, wie mit der vorgeschriebenen Salmiaklösung Verluste an Kaliumplatinchlorid entstehen. Das Chlorammonium setzt sich zum Theil mit dem Kaliumplatinchlorid um; es bleibt Ammonium im Niederschlag und Kalium geht ins Filtrat. Um Verluste beim Abrauchen der überschüssigen Ammoniumsalze vor der Fällung des Kaliums zu vermeiden, empfiehlt Verfasser, das Erhitzen auf einem Sandbade bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen. Die zum Auswaschen des Kaliumplatinchlorids vorgeschriebene Salmiaklösung wird bekanntlich in der Weise hergestellt, daſs die Lösung von Chlorammonium in Wasser mit einer bestimmten Menge Kaliumplatinchlorid geschüttelt und so an diesem gesättigt wird. Verfasser fand nun, daſs die Menge des in Lösung gegangenen Kaliums nicht, wie dies jetzt gebräuchlich ist, aus der Differenz zwischen dem Rückstand und der ursprünglichen Menge des Doppelsalzes ermittelt werden kann, da auch hier doppelte Umsetzung zwischen diesem und dem Chlorammonium stattfindet. Nach sorgfältigen Bestimmungen enthält die vorgeschriebene Salmiaklösung nicht, wie bisher angenommen, 0,000195, sondern 0,00039 Kaliumplatinchlorid im Cubikcentimeter. Schlieſslich muſs noch eine andere Correctur an den nach dieser Methode erhaltenen Resultaten angebracht werden, da trotz des vielen Auswaschens das gefällte Kaliumplatinchlorid neben anderen Ver-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 364—372; vgl. auch „Die Bestimmung von Kali“ in diesem JB.

unreinigungen noch Calcium- und Magnesiumsulfat enthält. Jedoch konnte Verfasser vorläufig noch keine genaueren Bestimmungen darüber machen. Bei der alternirenden Methode erleidet man die meisten Verluste durch den Baryumsulfatniederschlag, welcher ganz beträchtliche Mengen Kaliumsalz mitreifst. Der durchschnittliche Verlust beträgt nach den vom Verfasser mitgetheilten Analysen auf 1 Proc. Kaliumoxyd nach der Methode Lindo-Gladding wie nach der alternirenden Methode 0,029 Proc. Auch die Stafsfurt- oder Anhalt-Methode leidet an dem gleichen Fehler. Gleichwohl ist derselbe nicht so grofs, da das Baryumsulfat in kochender Lösung gefällt wird, so dafs Verfasser dahin gelangt, dieses Verfahren den anderen beiden vorzuziehen. Im Uebrigen hofft er, durch seine Versuche die Anregung zu neuen Untersuchungen gegeben zu haben, besonders was die Occlusion von Kaliumsalzen in Niederschlägen anlangt. *Kp.*

H. Schweitzer und E. Lungwitz. Eine neue Methode der Kalibestimmung[1]). — Verfasser wenden sich gegen die Methode von Lindo-Gladding, die, obwohl sie ganz ungenau ist, von den officiellen Agriculturchemikern der Vereinigten Staaten zur Untersuchung der Kalisalze als mafsgebend angenommen worden ist; sie theilen ihrerseits ein schnell auszuführendes und zuverlässiges Verfahren mit, nach welchem die Fällung der Erden, des Eisens und des Aluminiums zugleich mit der Schwefelsäure vermittelst Baryumoxalat bewirkt, und im Filtrat hiervon das Kalium auf übliche Weise als Kaliumplatinchlorid bestimmt wird. Das Baryumoxalat wurde durch Fällung von Chlorbaryum mit Ammoniumoxalat frisch bereitet, da die Handelspräparate sich kohlensäurehaltig erwiesen. Die Controlanalysen wurden mit Gemischen der Sulfate von Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium und Zink ausgeführt, denen bestimmte Mengen titrirter Chlorkalium- oder Kaliumsulfatlösung zugesetzt wurden. Die Ausführung der Analyse selbst gestaltet sich folgendermafsen. Zunächst bereitet man sich eine Lösung von Baryumoxalat in Salzsäure, indem man eine bestimmte Menge des Salzes mit Wasser anrührt, durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure in Lösung bringt und diese auf ein bestimmtes Volumen auffüllt. Man wendet so viel des Reagens an, als nöthig ist, um die vorhandene Schwefelsäure auszufällen. Die Verwendung einer Mischung von Chlorbaryum und Oxalsäure an Stelle des beschriebenen Reagens erweist sich als nicht praktisch, da es wesentlich

[1]) Chemikerzeit. 18, 1320—1322.

für die Methode ist, das richtige Verhältniſs zwischen Oxalsäure und den an die Schwefelsäure gebundenen Metallen zu treffen. Das zu untersuchende Salzgemisch wird in Wasser gelöst, die Lösung mit der erforderlichen Menge des Baryumoxalatreagens versetzt und ungefähr 20 Minuten gekocht, darauf zur Oxydation von etwa vorhandenem Eisenoxydulsalz mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Dann wird abgekühlt, aufgefüllt und filtrirt. Ein aliquoter Theil des Filtrats wird eingedampft, der Rückstand geglüht, mit heiſsem Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung zur Kaliumbestimmung benutzt. Die Vorgänge, welche sich bei dieser Ausfällungsmethode abspielen, sind folgende. Durch das Chlorbaryum wird in saurer Lösung die Schwefelsäure gefällt, während die Basen als Chloride oder Oxalate in Lösung bleiben. Durch den Zusatz von Ammoniak werden die Erden als Oxalate, Eisen, Aluminium und Zink als Hydroxyde gefällt. In Lösung bleiben Chloralkalien, überschüssige Ammoniumsalze und geringe Mengen von Baryum- und Magnesiumoxalat. Die beiden letzten Salze werden beim Glühen des Rückstandes in Carbonat oder Oxyd übergeführt, welche beim Auslaugen mit Wasser zurückbleiben. Das ursprüngliche Filtrat ist stets darauf zu prüfen, daſs es frei von Schwefelsäure ist. Die Methode ist bei der Analyse einer groſsen Anzahl kaliumhaltiger Producte, wie Superphosphat, Kaïnit, Schlempekohle u. s. f., geprüft und bewährt gefunden worden. Schlieſslich bekämpfen die Verfasser noch die von Robinson [1]) aufgestellte Ansicht, daſs der Niederschlag von Baryumsulfat in saurer Lösung Kaliumsalz mitreiſse. Dem widerspreche die allgemeine Erfahrung und auch das Ergebniſs der von den Verfassern ausgeführten Versuche. *Kp.*

Die Bestimmung von Kali [2]). — Es handelt sich um Bestimmungsmethoden, welche von der Vereinigung officieller amerikanischer Agriculturchemiker angenommen wurden. Methode von Lindo-Gladding. 1. In *Superphosphaten.* Aus der heiſsen Lösung wird der Kalk als Oxalat gefällt, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Theil des Filtrats das Kali auf bekannte Weise in das Sulfat übergeführt. Dieses wird getrocknet, geglüht, bis es völlig weiſs geworden ist, darauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Platinchlorid versetzt, bis zur Syrupdicke eingedampft und mit Alkohol vermischt. Beim Eindampfen ist darauf zu achten, daſs keine Absorption

---

[1]) Vgl. vorstehendes Referat. — [2]) Chem. News 69, 198—199.

von Ammoniak stattfindet. Das Kaliumplatinchlorid wird abfiltrirt, mit Alkohol, dann mit einer Salmiaklösung, deren Bereitung weiter unten angegeben ist, schliefslich wieder mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Salmiaklösung wird hergestellt, indem 100 g Salmiak in 500 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 5 bis 10 g Kaliumplatinchlorid geschüttelt und nach Stehen über Nacht vom Ungelösten abfiltrirt wird. 2. In *Chloriden.* Die Lösung derselben wird direct mit Platinchlorid versetzt und dann weiter behandelt wie vorher. 3. In *Kaliumsulfat*, *Kainit* u. s. w. Zunächst wird aus der heifsen Lösung der Kalk als Oxalat gefällt und dann weiter sinngemäfs verfahren, wie bei den Superphosphaten. 4. In *organischen Verbindungen.* Die organische Materie wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerstört und der Rückstand durch Glühen in einer Muffel in Sulfat übergeführt. Dann wird fortgefahren, wie unter 1. beschrieben. Nach einer anderen Vorschrift wird das Material (10 g), in welchem der Kaliumgehalt bestimmt werden soll, mit Wasser ausgekocht, nach dem Abkühlen das Ganze, ohne zu filtriren, auf 1 Liter aufgefüllt und ein aliquoter Theil des Filtrats mit Chlorbaryum und Barytlauge gefällt. Aus dem Filtrat von dem entstandenen Niederschlag wird das überschüssige Baryum durch Fällen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat entfernt und in dem Filtrat vom Baryumcarbonat der Kalk als Oxalat gefällt. Das schliefslich erhaltene Filtrat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand durch Glühen von den flüchtigen Salzen befreit und dann in Wasser gelöst. Diese Lösung dient zur Bestimmung des Kaliums als Platinchloriddoppelsalz. *Kp.*

Vincent Edwards. Die Bestimmung von Kali in Düngemitteln [1]). — Die zu untersuchende Probe wird, wenn sie viel organische Substanz enthält, zunächst zur Zerstörung derselben in einer Platinschale schwach geglüht, der Rückstand dann mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgekocht, aus der Lösung der Kalk als Oxalat gefällt und das Filtrat hiervon durch Eindampfen und Glühen mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. In der Lösung desselben wird das Kalium als Kaliumplatinchlorid bestimmt. *Kp.*

James H. Stebbins jr. Ueber die Bestimmung von Jodkalium und Natriumacetat in Gegenwart complicirter organischer Mischungen [2]). — Es handelt sich um die Untersuchung einer Arznei, welche die beiden Salze neben vegetabilischen Extracten

[1]) Chem. News 70, 140. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 157—159.

enthielt. Verfasser theilt seine bei der Analyse dieses Gemisches gemachten Erfahrungen mit. Zur Bestimmung des *Jodkaliums* wurde ein Theil des Medicamentes mit Wasser auf das zehnfache Volum verdünnt, von dem entstehenden Niederschlage abfiltrirt und im Filtrat der Gehalt an Jodkalium auf die übliche Weise durch Fällen mit Silbernitratlösung ermittelt. In einem anderen Theil der ursprünglichen Flüssigkeit wurde das *Natriumacetat* bestimmt, indem dieser mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand verascht und geglüht wurde. Durch Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes in der hinterbliebenen Mischung von Kalium- und Natriumsulfat wurde die Menge der beiden einzelnen Salze bestimmt und das Natriumsulfat auf Natriumacetat umgerechnet. *Kp.*

Oscar Bernheimer. Ueber die Werthbestimmung von Pottasche[1]). — Bei der üblichen Methode der Pottascheuntersuchung wird das Kalium als Platinchloriddoppelsalz bestimmt und als Kaliumcarbonat berechnet. Abgezogen hiervon werden die vorhandenen Mengen an Kaliumsulfat, -chlorid, -phosphat und -silicat, nachdem sie gleichfalls auf Carbonat umgerechnet worden sind. Der so erhaltene Rest wird schliefslich von dem für die Gesammtalkalität durch Titration ermittelten Werth abgezogen und aus der Differenz der Gehalt an Natriumcarbonat berechnet. Verfasser weist nun darauf hin, dafs es unter Umständen, z. B. bei Pottasche aus Schlempekohle, von Bedeutung ist, den Gehalt derselben an Stickstoff nach der Methode von Kjeldahl zu bestimmen, da hierdurch die Werthe für Kalium- und Natriumcarbonat, auf die allein es ankommt, wesentlich richtiger ausfallen. *Kp.*

Erdalkalien. — Dioscoride Vitali. Ueber eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Erdalkalimetalle und einiger anderen Schwermetalle[2]). — Verfasser weist darauf hin, dafs die kürzlich von Vizern mitgetheilte Methode[3]) bereits im Jahre 1892 von ihm beschrieben worden ist[4]). Die Methode beruht darauf, dafs die löslichen Baryum-, Strontium- und Calciumsalze aus ihren neutralen Lösungen durch Alkalicarbonat vollkommen ausgefällt werden, und dafs dieser Punkt durch die eintretende Rothfärbung des Phenolphtaleïns angezeigt wird. *Kp.*

Franz Hundeshagen. Neue Anwendungen der Alkali- und Acidimetrie[5]). — Die vom Verfasser angegebene Methode zur

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 742—743. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 191. — [3]) JB. f. 1893, S. 2110. — [4]) JB. f. 1892, S. 2531. — [5]) Chemikerzeit. 18, 445—447.

volumetrischen Bestimmung des Magnesiums, der Phosphor- und Arsensäure im Magnesiumammoniumphosphat oder -arseniat einerseits, der *Erdalkalimetalle* in Form ihrer tertiären Phosphate andererseits beruht auf der Beobachtung, dafs die secundären und tertiären Phosphate und Arseniate der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie des Magnesiums Indicatoren, wie Cochenille und den Tropäolinen, gegenüber alkalisch, die primären dagegen neutral reagiren. Gemäfs den Gleichungen

$$\text{I. } 2\,MgNH_4PO_4 + 4\,HCl = MgH_4P_2O_8 + MgCl_2 + 2\,NH_4Cl,$$
$$\text{II. } Ca_3P_2O_8 + 4\,HCl = CaH_4P_2O_8 + 2\,CaCl_2,$$

in welchen P durch As, Ca durch Sr und Ba vertreten werden können, werden bei Anwendung der genannten Indicatoren auf 1 Atom Mg oder 1 Atom P 2 äquivalente Säure und auf 3 Atome Ca 4 äquivalente Säure verbraucht. Die Resultate fallen sehr genau aus. Zur Titration des Magnesiums, der Phosphor- oder Arsensäure wird der in bekannter Weise erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat oder -arseniat mit Ammoniakflüssigkeit, danach mit Alkohol ausgewaschen, dann vom Filter in ein Becherglas hineingespült und unter Zusatz einiger Tropfen Cochenilletinctur mit $^1/_{10}$-Normalsalz-, Salpeter- oder Schwefelsäure titrirt, bis die Anfangs rothe Farbe in eine zarte Lachsfarbe umgeschlagen ist. Es soll nicht mehr Substanz in Arbeit genommen werden, als 0,1 g MgO = 50 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure entspricht. Bei Anwendung von Methylorange mufs man einen Ueberschufs an Säure zugeben und mit Alkali zurücktitriren. Bei einer Anzahl von Phosphatmehlen, in welchen die Phosphorsäure nach allen üblichen Methoden bestimmt wurde, ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung unter den nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Ergebnissen. Nur die bei der „Citratmethode“ gewonnenen Resultate fielen regelmäfsig etwas zu niedrig aus, vielleicht weil dem Magnesiumammoniumphosphat eine geringe Menge des Salzes $Mg(NH_4)_4P_2O_8$ beigemischt ist, dessen Umwandlung in Pyrophosphat einen Verlust an Phosphorsäure bedingen würde. Für die Titration ist es gleichgültig, ob der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat sogleich nach dem Ausrühren oder erst nach tagelangem Stehen der weiteren Analyse unterworfen wird. Die volumetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle, wenn sie als tertiäre Phosphate vorliegen, gelingt gleichfalls in der vorbeschriebenen Weise. Es ist daran zu erinnern, dafs tertiäres Baryumphosphat nur dann durch Fällung einer ammoniakalischen Phosphatlösung rein erhalten wird, wenn das zur Fällung verwendete Baryumsalz im Ueberschufs zugegeben

wird. Die Analyse calcium- und magnesiumhaltiger Producte durch die Titrationsmethode läſst sich so ausführen, daſs in der von Kieselsäure, Aluminium, Eisen u. s. w. befreiten Lösung einmal Calcium und Magnesium zusammen, das andere Mal Magnesium allein gefällt und die Niederschläge für sich titrirt werden. Oder man kann auch in der Weise verfahren, daſs man den Niederschlag von Calciumphosphat und Magnesiumammoniumphosphat wie bisher mit Salzsäure und Cochenille bis zur neutralen Reaction titrirt und darauf die Menge des vorhandenen Ammoniaks in der Reactionsflüssigkeit bestimmt. Hierzu wird dieselbe mit überschüssigem titrirten Alkali versetzt, auf etwa die Hälfte des Volumens zur Verjagung des Ammoniaks eingedampft und der Ueberschuſs des Alkalis zurückgemessen. Nach der Gleichung $MgNH_4PO_4 + NaOH = MgNaPO_4 + NH_3 + H_2O$ entspricht $1\,NH_3$ $1\,MgNH_4PO_4$. *Kp.*

Franz Hundeshagen. Neue Anwendungen der Alkali- und Acidimetrie [1]). — Verfasser bemerkt noch bezüglich des von ihm ausgearbeiteten Verfahrens zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphate [2]), daſs er seiner Methode vor allen übrigen und der Titration des Phosphormolybdänniederschlages [3]) nur da den Vorzug gebe, wo die Abscheidung der Phosphorsäure aus saurer Lösung, wie bei Erz- und Metallanalysen, zweckentsprechender ist, oder nur sehr geringe Mengen Phosphor zu bestimmen sind. Schlieſslich hebt Verfasser noch einige Argumente zu Gunsten der „Citratmethode“ hervor. *Kp.*

Giuseppe Venturoli. Eine neue volumetrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Magnesiums [4]). — Das Verfahren gestattet die maſsanalytische Bestimmung löslicher Magnesiumsalze unter der Voraussetzung, daſs die Lösung neutral ist und keine Verbindungen der Schwermetalle, der Erdalkalimetalle und des Ammoniaks enthält. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des mittelst Natriumphosphat gefällten Magnesiumphosphats, beim Kochen mit Wasser in ein saures und ein basisches Salz zu zerfallen: $4\,MgHPO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + MgH_4(PO_4)_2$. Das saure Phosphat nun kann mit Alkali titrirt werden. Die zur Fällung des Magnesiums dienende Natriumphosphatlösung enthielt in 100 ccm 3,58 g $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$; zur Titration wurde $^1/_{10}$-Normalnatronlauge und Phenolphtaleïn als

[1]) Chemikerzeit. 18, 547. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Vorstehendes Referat. — [4]) Gazz. chim. ital. 24, I, 213—218; auch Boll. chim. farm. 1894, Heft 3.

Indicator verwendet. Man verfährt so, dafs man auf 0,001 g Magnesiumoxyd etwa 0,045 g Natriumphosphat nimmt und die Natriumphosphatlösung in einer Porcellanschale zum Sieden erhitzt. Alsdann setzt man Phenolphtaleïn zu und läfst aus einer Bürette von der Magnesiumsalzlösung so lange zu der siedenden Flüssigkeit zutropfen, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Bei diesem Punkt hat sich die Umsetzung des primär gefällten Magnesiumphosphats in das saure und basische Salz vollzogen. Nunmehr wird mit Natronlauge bis zur wieder eintretenden Röthung titrirt: $MgH_4(PO_4)_2 + 2NaOH = MgHPO_4 + Na_2HPO_4 + 2H_2O$. Es entsprechen somit 2 Mol. Natriumhydroxyd 4 Mol. Magnesiumsalz oder Magnesiumoxyd; folglich ist 1 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge = 0,0492 g krystallisirtem Magnesiumsulfat oder = 0,008 g Magnesiumoxyd. In gleicher Weise kann auch Chlorcalcium, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, bestimmt werden. Die Reactionen verlaufen hier nach den Gleichungen: $5Na_2HPO_4 + 4CaCl_2 = 8NaCl + Ca_4H(PO_4)_3 + 2NaH_2PO_4$ und $2NaH_2PO_4 + 2NaOH = 2Na_2HPO_4 + 2H_2O$. Es entspricht somit 1 Mol. Natriumhydroxyd 2 Mol. Chlorcalcium. Verfasser nimmt an, dafs die Baryum- und Strontiumsalze sich dem Chlorcalcium analog verhalten und daher in gleicher Weise bestimmt werden können. *Kp.*

W. E. Stone und F. C. Scheuch. Eine Methode zur Bestimmung von Calciumoxyd in gebranntem Kalk[1]. — Der Werth des gebrannten Kalks beruht auf seinem Gehalt an Calciumoxyd; analytisch ist es daher von Wichtigkeit, zwischen dem Calciumoxyd und anderen Verbindungsformen des Calciums zu unterscheiden. Hierfür und zugleich zur Trennung des Calciumoxyds von den Oxyden des Magnesiums, Aluminiums, Eisens u. s. f., welche sich im Kalk finden, eignet sich eine Rohrzuckerlösung. Besondere Versuche ergaben, dafs 1 g reines Calciumoxyd zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 150 ccm einer 10 proc. Zuckerlösung bedarf. Unter den gleichen Bedingungen wird Magnesia weder für sich, noch bei Gegenwart von Aetzkalk gelöst; ebenso erwiesen sich Thonerde, Calciumcarbonat und Eisenoxyd völlig unlöslich. Eisenoxyd für sich invertirt Rohrzuckerlösung, jedoch nicht in alkalischer Lösung und desgleichen nicht bei Gegenwart von Calciumoxyd. Das durch Schütteln (20 Minuten) des gebrannten, fein gepulverten Kalks (1 g) mit der 10 proc. Rohrzuckerlösung (150 ccm) von dieser aufgenommene Calcium-

[1] Amer. Chem. Soc. J. **16**, 721—725.

oxyd wird entweder als Oxalat gefällt, oder, schneller und einfacher, durch Titration mit $^1/_5$-Normalsalzsäure und Tropäolin oder Rosolsäure als Indicator bestimmt. *Kp.*

Basile und de Cillis. Ueber die Bestimmung des Calciumcarbonats in der Ackererde[1]. — Da von den gegen die Reblaus widerstandsfähigen amerikanischen Reben auf sehr kalkreichen Böden, wie sie unter anderen auf Sicilien vorkommen, nur einzelne Sorten gedeihen, so haben die Verfasser die Angaben des Calcimeters von Bernard, welches von der Regierung für die orientirende Prüfung der Böden empfohlen ist, neben anderen Kalkbestimmungsverfahren kritisch bearbeitet. Sie kommen zu folgenden Schlüssen: Das Urtheil über die Anbaufähigkeit bestimmter Rebsorten mufs neben dem Gesammtkalkgehalt des Bodens auch dessen physikalisch-geologische Beschaffenheit berücksichtigen. Die durch kalte verdünnte Salzsäure entbundene Kohlensäure giebt nur bei solchen Böden genügende Anhaltspunkte, welche weder Magnesia noch krystallinische Kalksteine enthalten. Falls die Ackerkrume nicht mindestens 60 bis 70 cm dick ist, mufs für die Zwecke des Weinbaues auch der Untergrund untersucht werden. Bei Gegenwart von Magnesia ist ein Calcimeter nicht zu verwenden. Die Fehler der calcimetrischen Bestimmung sind im Allgemeinen negativ bei geringem Kalkgehalt der Böden, sie werden bei gröfserem Gehalt positiv und von etwa 30 Proc. ab für praktische Fragen erheblich. Wo analytische Wagen zur Verfügung stehen, ist die Kohlensäurebestimmung aus dem Gewichtsverlust der Zersetzungsapparate, wie z. B. des von Schrötter angegebenen, derjenigen aus der Messung der in Calcimetern entwickelten Gasmenge als genauer vorzuziehen; das Calcimeter nach Scheibler giebt bessere Ergebnisse, als das von Bernard angegebene; die von letzterem empfohlenen Correcturen sind ohne günstigen Einflufs auf die Genauigkeit der Angaben. Das Verfahren von Houdaille und L. Sémichon, bei welchem die Geschwindigkeit gemessen wird, mit welcher die Zersetzung der Carbonate durch Weinsäure verläuft, verdient Beachtung und kritische Bearbeitung. *Kw.*

H. C. Prinsen Geerligs. Eine schnelle Manier, um Magnesia in Fabrikationskalk aufzufinden[2]. — Calciumsalze in nicht zu concentrirten Lösungen werden von Ammoniak nicht, Magnesiumsalze dagegen sofort gelatinös gefällt, falls nicht über-

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 27, 115—156. — [2]) Arch. f. Javazuckerindustrie 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 634.

schüssige Ammoniumsalze vorhanden sind. Bei der Untersuchung des zu prüfenden Kalkes hat man daher nur dafür zu sorgen, dafs beim Auflösen in Salzsäure diese nicht im Ueberschufs genommen wird, dafs vielmehr noch etwas Kalk ungelöst bleibt, und die Reaction der Lösung entweder neutral oder schwach alkalisch ist. Alsdann wird ein Ueberschufs an Ammoniumsalzen vermieden. Zum Nachweis des Magnesiums kocht man die wie oben dargestellte Lösung zur Vertreibung der Kohlensäure erst auf, da andernfalls beim Versetzen mit Ammoniak Calciumcarbonat fallen würde, und fügt dann Ammoniak zu, wodurch bei Gegenwart von Magnesium, selbst noch bei einem Gehalt von 1 Proc., eine deutliche gelatinöse Fällung entsteht. *Kp.*

Albert Trubert. Bestimmung des Mengenverhältnisses von Calcium- und Magnesiumcarbonat in Erden, Asche u. s. f.[1]. — Die Methode beruht darauf, das Volumen Kohlensäure zu bestimmen, welches bei der Zersetzung eines bestimmten Gewichtes (p) der zu untersuchenden Erde mit verdünnter Säure entsteht, und aus diesem Volumen die Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure zu berechnen, welche nöthig sind, um die in dem gleichen Gewicht Erde enthaltenen Carbonate völlig zu zersetzen. 1 ccm Normalsalzsäure entspricht 50 mg Calciumcarbonat oder 42 mg Magnesiumcarbonat und 11,12377 ccm Kohlensäure. Der Rückstand der zu untersuchenden Erde, welcher bei der Zersetzung durch Säure verbleibt, wird gewogen (p'). Dann ist $p - p'$ = dem Gesammtgewicht der in der Erde enthaltenen Carbonate. Hieraus und aus dem Volumen der aus dem Gewicht p erhaltenen Kohlensäure (= V bei 0° und 760 mm Druck) läfst sich das Mengenverhältnifs der beiden Carbonate berechnen. Oder man bestimmt wie vorher das Gesammtgewicht der Carbonate (p'), ferner das aus 1 g der Erde entwickelte Volumen Kohlensäure (V) und schliefslich das Volumen Kohlensäure, welches aus einem dem Gesammtgewichte der Carbonate p' gleichen Gewichte Calciumcarbonat entwickelt wird (v). Daraus läfst sich das Volumen Kohlensäure berechnen, welches aus dem gleichen Gewichte Magnesiumcarbonat entsteht (v'). Dann ist

$$x = \frac{p' . (V - v)}{v' - v}$$

das gesuchte Gewicht Magnesiumcarbonat. *Kp.*

[1] Compt. rend. 119, 1009—1010.

O. Forte. Ueber die Bestimmung des Kalks und der Magnesia [1]). — Um die zeitraubende Trennung von Kalk und Magnesia zu vermeiden, hat Verfasser eine indirecte Bestimmungsmethode erprobt. Ist P das Gewicht der Summe von CaO und MgO, P' das Gewicht der daraus gewinnbaren Sulfate, so ist die Menge x des Calciumoxyds

$$\frac{2{,}98311 \,.\, P - P'}{0\,.\,55372} \qquad (O = 15{,}96).$$

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich so, dafs das in Säure gelöste Kalkmagnesiagemisch durch Ammoniak und eine Auflösung von 250 g käuflichem Ammoncarbonat in 360 ccm Ammoniak von der Dichte 0,92, aufgefüllt zu 1 Liter, gefällt wird, die Mischung nach eintägigem Stehen und häufigem Umrühren filtrirt und das Filtrat zu nochmaliger Behandlung mit Ammoncarbonat zur Trockne gebracht wird, weil zunächst die Fällung nicht ganz vollständig ist. Am Glase haftende Theile werden mit etwas Salpetersäure unmittelbar in einen Platintiegel gespült und in diesen die vereinigten Niederschläge und das Filter zusammengebracht. Anfangs schwaches, dann 15 Minuten zu heller Rothgluth gesteigertes Glühen liefert die Oxyde genügend frei von Kohlensäure. Dieselben werden entweder direct in Sulfate verwandelt, nachdem man durch Aufstellen von warmem Wasser neben dem Tiegel für eine Hydratbildung ohne heftige Reaction gesorgt hat, und nach dem Abrauchen gewogen, oder bequemer in titrirter Salzsäure gelöst, um das entsprechende Schwefelsäuregewicht durch Rechnung zu ermitteln. Die Beleganalysen zeigen den Kalkgehalt auf Kosten der Magnesia ein wenig zu hoch. Das Verfahren soll noch für weitere Elementpaare ausgearbeitet werden. *Kw.*

W. F. Hillebrand. Die Bestimmung geringer Mengen Baryum und Strontium in Silicatanalysen [2]). — Bei der qualitativen Untersuchung von Silicaten auf Baryum und Strontium hat Verfasser gewohnheitsgemäfs auch den erhaltenen Niederschlag von Calciumoxalat nach dem Glühen spectroskopisch auf die Anwesenheit beider Elemente geprüft. Es zeigte sich, dafs in allen Fällen, in denen Strontium im ursprünglichen Gestein vorhanden war, es auch in dem Oxalatniederschlag nachgewiesen werden konnte, Baryum dagegen unter den gleichen Umständen nicht. Bei Gegenwart von grofsen Mengen Kalk und demgemäfs einem grofsen Ueberschufs von Ammoniumoxalat werden kleine

---

[1]) Gazz. chim. ital. **24**, I, 207—213. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 83—89.

Mengen Strontium mitgefällt, während Baryumoxalat so löslich ist, dafs es gewöhnlich im Filtrate verbleibt. Zur Trennung von Calcium, Strontium und Baryum unter solchen Verhältnissen, wie sie in Silicaten vorkommen, also grofse Mengen von Calcium neben geringen Mengen der beiden anderen Metalle, fällt Verfasser Calcium und Strontium mit Ammoniumoxalat, läfst über Nacht stehen, filtrirt, löst den Niederschlag und fällt abermals. Nach dieser doppelten Fällung enthält der Oxalatniederschlag fast alles Strontium, aber kein Baryum, vorausgesetzt, dafs die Menge des in dem Gestein enthaltenen Baryumoxyds 0,2 bis 0,3 Proc. nicht übersteigt. In dem Niederschlage werden Strontium und Calcium auf bekannte Weise mittelst ihrer Nitrate getrennt, das Strontium als Sulfat gewogen und spectroskopisch auf Baryum geprüft. Hierzu reducirt man den Niederschlag oder einen Theil desselben, indem man ihn an einem Platindraht einige Augenblicke in die leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners bringt, und befeuchtet ihn darauf mit Salzsäure. Sind gröfsere Mengen Baryum vorhanden, so mufs man entweder die Fällung mit Ammoniumoxalat noch ein drittes Mal wiederholen, oder Baryum und Strontium vermittelst Ammoniumchromat trennen. Bevor man in dem Filtrat von dem ersten Oxalatniederschlag das Magnesium bestimmt, mufs man das Baryum noch als Sulfat ausfällen, da sonst der Magnesiumphosphatniederschlag durch das Baryum verunreinigt werden kann. Zur Bestimmung des Baryums ist der erhaltene Niederschlag von Baryumsulfat nicht geeignet, da geringe Verluste im Laufe der Analyse unvermeidlich sind. Am besten wird das Baryum in einer besonderen Probe der Substanz bestimmt, welche dann auch mit Vortheil zur Bestimmung des Titans verwendet wird. Man schliefst mit Flufssäure und Schwefelsäure auf, dampft zweimal damit ab, behandelt den trockenen Rückstand mit Wasser, welchem einige Cubikcentimeter Schwefelsäure und einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, und läfst einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit viel Schwefelsäure und wenig Flufssäure abgeraucht, bis letztere verjagt und eine klare Lösung entstanden ist, und dann mit kaltem Wasser versetzt. Der nunmehr erhaltene Niederschlag ist frei von Calciumsulfat, enthält aber noch geringe Mengen Strontium, von welchen er durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure und Flufssäure befreit wird. Die Gewichtsconstanz nach dem letzten Abrauchen und Fällen ist das Zeichen der Reinheit des Baryumsulfats, welche noch mittelst des Spectroskops geprüft werden kann. *Kp.*

Bor, Aluminium, Seltene Erden. — Henri Moissan. Ueber die Bestimmung des Bors[1]). — Das Bor mufs bei dieser Bestimmung zunächst immer in Borsäure übergeführt werden, was man durch Behandlung der Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre erreicht. In einem besonders construirten Apparate, auf dessen Beschreibung hier verzichtet werden mufs, wird die Mischung von Borsäure und Salpetersäure wiederholt mit reinem Methylalkohol destillirt. Das Destillat wird in einem Kölbchen aufgefangen, das zur Zurückhaltung der Dämpfe mit einem Kugelrohr verbunden ist, welches wässeriges Ammoniak enthält. Man mufs so lange destilliren, eventuell nach weiterer Zugabe von Methylalkohol (5 ccm) und Salpetersäure (0,5 ccm), bis ein Tropfen des übergehenden Destillates, auf Papier gebracht und angezündet, die Flamme nicht mehr grün färbt. Ist die Destillation vollendet, so vereinigt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit der überdestillirten Flüssigkeit, bringt das Ganze auf eine bekannte Menge reinen gelöschten Kalk, der zunächst im wasserfreien Zustand gewogen ist und sich in einem Platintiegel befindet. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen dampft man bei ca. 70° auf dem Wasserbade ab, calcinirt und wägt von Neuem. Es hat sich Kalkborat gebildet. Die Gewichtsvermehrung zeigt die Menge des Borsäureanhydrides an. Der Kalk zur Bestimmung wird in grofsem Ueberschufs angewendet. Die Versuchsresultate zeigen gute Uebereinstimmung. Die Methode ist vom Verfasser an den verschiedensten borhaltigen Substanzen geprüft worden. *Tr.*

L. Barthe. Mafsanalytische Bestimmung der Borsäure in den Boraten. Anwendung auf die borsäurehaltigen Verbandstoffe[2]). — Verfasser bedient sich eines alkoholischen Auszuges der Stockrose als Indicator, sowie auch des Phenolphtaleins, um das Alkali und die Borsäure getrennt zu titriren. Borsäure beeinflufst nicht den Farbstoff der Stockrose, der grün bleibt, wenn die Lösung alkalisch wird, und rosa, wenn man die Flüssigkeit mit einer Mineralsäure ansäuert. Giebt man eine bestimmte Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bei Anwesenheit von Stockrosentinctur zu einem Borat und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Alkali zurück, bis die Farbe in Grün umschlägt, so entspricht die Differenz der Base des Borates. Sobald dieser Farbenumschlag nach Grün eintritt, ist alle Borsäure frei und die Schwefelsäure gebunden. Die schwächsten Säuren, Borsäure ausgenommen, machen aus einem

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 955—958. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 163—168.

Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium Jod frei. Um im Natriumbiborat das Alkali zu bestimmen, giebt man zu dessen Lösung eine bestimmte Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und Jodlösung und titrirt nach einstündigem Stehen das Jod mittelst Natriumthiosulfat. Um die Borsäure zu bestimmen, kann man auch nach Thompson in Glycerinlösung sich des Phenolphtaleïns als Indicators bedienen. Man giebt zur Boratlösung Glycerin, eine abgemessene Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und titrirt die frei gemachte Borsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. Verfasser führt Beleganalysen an und beschreibt die Bestimmung der Borsäure in Verbandstoffen, zu deren Extraction er Glycerin anwendet. *Tr.*

P. Kulisch. Ueber den Nachweis der Borsäure insbesondere in der Weinasche [1]). — M. Ripper [2]) hat für den Nachweis der Borsäure vorgeschrieben, dafs man die Asche von 25 bis 50 ccm Wein in 10 ccm destillirtem Wasser unter Zusatz von 2 ccm Salzsäure (1,19) aufnehmen und dann die Lösung mit einem nur ganz schwach gefärbten Curcumapapier prüfen soll. Da nach dieser Vorschrift Verfasser keine zuverlässigen Resultate erhielt, so hat er die Methode nachgeprüft. Zunächst hält Verfasser den Zusatz von Wasser für nachtheilig, löst daher die Asche nur in 1 bis 2 ccm Salzsäure (1,12), da die Empfindlichkeit der Reaction zunächst von der Concentration der Lösung abhängig ist. Ferner ist zweckmäfsig, lieber gröfsere als zu geringe Salzsäuremengen anzuwenden und nicht, wie Ripper angiebt, schwach, sondern stark gefärbte Curcumastreifen zu verwenden. Die Empfindlichkeit der Borsäurereaction wird durch die Gegenwart von Salzen wesentlich beeinflufst. Der nachtheilige Einflufs der Salze läfst sich vermindern, wenn man der zu prüfenden Lösung neben Salzsäure kleine Mengen reiner Phosphorsäure zufügt. Für den Borsäurenachweis allein charakteristisch ist nur der Uebergang der röthlichen Färbung in einen blauschwarzen Farbenton, wenn man das Papier mit Sodalösung oder Alkalien befeuchtet. *Tr.*

G. Neumann. Ueber den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang [3]). — Verfasser bespricht die verschiedenen Vorschläge, die von den verschiedenen Autoren gemacht sind, um im Schwefelammonniederschlage Aluminium nachzuweisen. So schlägt z. B. Classen vor, Eisen vom Aluminium zu trennen, indem man die salzsaure Lösung beider Metalle mit über-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 147—148. — [2]) JB. f. 1888, S. 2605. — [3]) Monatsh. Chem. 15, 53—55.

schüssigem Barytwasser kocht und nach dem Filtriren das Aluminium durch Kochen mit Ammoniumchlorid fällt. Um nun Eisen, Chrom und Aluminium mit Sicherheit trennen zu können, giebt Verfasser folgende Modification der Classen'schen Methode an. Der mit Baryumcarbonat entstandene Niederschlag, der Aluminium, Eisen und Chrom enthält, wird mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelsäure heifs gefällt. Nach dem Filtriren und eventuellen Concentriren überschichtet man mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Aluminium beobachtet man dann eine weifse Zone. *Tr.*

W. Harry Stanger und Bertram Blount. Die Prüfung hydraulischer Mörtel[1]). — Um die Feinheit eines Cementes zu bestimmen, bedient man sich gewöhnlich des Siebens, indem man ein Sieb anwendet, das 76 Maschen auf dem Linearzoll aufweist, und die Menge der gröberen durch dieses Sieb nicht hindurchgehenden Bestandtheile bestimmt. Man hat nun ferner beobachtet, dafs das Gewicht des Cementes, der ein bestimmtes Volumen anfüllt, sehr von der Feinheit des Cementes abhängig ist. Es kann bei einem Cement, der das wirkliche spec. Gew. 3,15 besitzt, ein solches von 1,37 erhalten werden, trotzdem der Cement ein gewisses Volumen anscheinend erfüllt. Um daher das genaue specifische Gewicht eines Cementes ermitteln zu können, haben Verfasser ein Volumenometer construirt. Es ist dies ein langhalsiges Glasgefäfs, dessen Hals eine Graduirung von 14 bis 17 trägt und das bis zur Marke 14 im Ganzen 64 ccm fafst. Man bringt nun in dieses Gefäfs 50 ccm Terpentin mittelst einer Pipette und dann durch den trockenen Hals 50 g der Cementprobe. Nach dem Einfüllen ist das Terpentinölniveau gestiegen und man liest an der Graduirung ab. Bezüglich der Bindezeit des Cementes erwähnt Verfasser, dafs dieselbe abhängig ist von der Aufbewahrungszeit und von der Temperatur des Raumes, in dem der Cement aufbewahrt wird. Die Festigkeit des Cementes ist abhängig von dem beigemischten Sand; der beste Cement kann nutzlos werden durch Beimischung von schlechtem Sand u. s. w. Um die Festigkeit des Cementes zu prüfen, benutzt man am besten das Verfahren von Deval. Mit 3 Thln. Sand gemischter Cement hat in einem Wasser von 80° nach zwei Tagen dieselbe Festigkeit wie eine solche Mischung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nach sieben Tagen, während siebentägiges Verweilen der Mischung in Wasser von 80° gleich-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 455—463.

kommt einem Liegen der Mischung von 28 Tagen in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. *Tr.*

Orazio Rebufatt. Analyse einiger Puzzolancemente[1]. — Verfasser hat zwei verschiedene Proben von *Puzzolanmörtel* analysirt. Die eine Probe ist eine alte römische Masse von 2000 Jahr Alter, die zweite Probe ist neuen Ursprungs, ca. 20 Jahre alt. Der alte römische Puzzolanmörtel stammt aus einem alten römischen Pfeiler, aus dem Hafen von Pozzuoli, aus einer Meerestiefe von 11,5 m. Die neue Probe stammt aus dem Hafen von Neapel. Die Analysen ergaben folgende Werthe. Römischer Mörtel H_2O = 18,14 Proc., SiO_2 = 33,64 Proc., Al_2O_3 = 32,61 Proc., Fe_2O_3 = 1,68 Proc., CaO = 5,66 Proc., MgO = 3,56 Proc., K_2O und Na_2O = 5,15 Proc. Neuer Mörtel H_2O = 22,04 Proc., SiO_2 = 32,60 Proc., Al_2O_3 = 28,38 Proc., Fe_2O_3 = 4,23 Proc., CaO = 6,67 Proc., MgO = 2,35 Proc., K_2O = 2,86 Proc., Na_2O = 1,82 Proc. Diese Angaben beziehen sich auf 100 Thle. der löslichen Substanz, während als unlösliche Bestandtheile der Gesammtmasse in der römischen Masse 33,68 Proc., in der neuen Masse 52,18 Proc. sich ergaben. Aus den Analysen schliefst Verfasser, dafs dieser Cement von dem Puzzolanmörtel ein Kieselsäurehydrat ist, das reich an Kieselsäure und Aluminium ist, dessen Zusammensetzung der Formel entspricht $5 SiO_2$, 2 bis 3 Al_2O_3, 1 bis 2 $CaO + Mg + 10 H_2O$. Die Zusammensetzung dieses Puzzolancementes weicht sehr ab von der des Portlandcementes. Ersterer ist viel weniger basisch als letzterer, ein Grund für die grofse Widerstandsfähigkeit des Puzzolancementes gegen das Meerwasser. *Tr.*

Thomas B. Stillman. Die chemische und physikalische Prüfung von Portlandcement[2]. — Verfasser fafst das Résumé seiner Arbeit in folgende Punkte zusammen. Um Portlandcement hinsichtlich seines Werthes zu bestimmen, ist 1. eine chemische Analyse nöthig, 2. die Bestimmung der Feinheit des Cementes, 3. die Bestimmung der Zugfestigkeit, 4. Ermittelung der Prefsfestigkeit und 5. Bestimmung der Volumenveränderung. Für diese einzelnen Methoden sind zahlreiche Maschinen beschrieben, z. B. automatische Briquettemaschinen und Apparate zum Mischen des Cementes mit Wasser. *Tr.*

Thomas B. Stillman. Die chemische und physikalische Prüfung von Portlandcement[3]. — Unter diesem Titel giebt

[1]) Gazz. chim. ital. 24, I, 28—33. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 161—173. — [3]) Daselbst, S. 283—286, 323—332, 374—385.

Verfasser eine Zusammenstellung aller Arbeiten, die über die physikalische und chemische Prüfung des Portlandcementes von 1870 bis 1892 in der Literatur bekannt sind. Es ist einfach nur eine nach Jahren geordnete Aufzählung aller dieses Gebiet umfassenden Arbeiten mit genauem Titel und Literaturangabe. *Tr.*

G. Lunge und M. Schochor-Tscherny. Die Werthbestimmung von Mergeln für hydraulische Zwecke durch chemische Analyse [1]). — Um die Brauchbarkeit eines Mergels mit Sicherheit bestimmen zu können, stellt man rein empirische Proben an. Der Zweck dieser Untersuchung war es nun, eine Methode auszuarbeiten, die es ermöglicht, mit den dem Chemiker im Laboratorium zu Gebote stehenden Mitteln die Qualität eines Mergels mit möglichster Sicherheit festzustellen. Auf Grund ihrer sehr ausführlichen Untersuchungen kommen Verfasser zu folgendem Schlusse: Man braucht nur ein Stück (bei ganz gleichmäfsigem Materiale) oder eine den Durchschnitt repräsentirende Anzahl kleiner Brocken des (nicht weiter zu zerkleinernden) Mergels im Platintiegel zwei Stunden auf heftige Rothgluth, womöglich auf Weifsgluth zu erhitzen, den feingepulverten Rückstand oder einen aliquoten Theil desselben, erst mit verdünnter Salzsäure (1:3), dann mit 5 proc. Natriumcarbonatlösung aufzukochen, nach beiden Auskochungen tüchtig zu waschen und den ungelösten Rückstand zu trocknen und zu glühen. Er soll dann einen möglichst geringen Bruchtheil des Mergels ausmachen. *Tr.*

L. M. Dennis und F. L. Kortright. Trennung des Thoriums von den seltenen Erden der Cer- und Yttriumgruppe durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium [2]). — Von Menaccanit durch Waschen möglichst befreiter Monazitsand aus Brasilien wurde mehrere Stunden mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, der Rückstand in Eiswasser gelöst und das eiskalte Filtrat mit Oxalsäure gefällt. Die Oxalate wurden durch Waschen mit 1 proc. heifser Salzsäure vom Eisen befreit, durch Auflösen in Salpetersäure und Abrauchen der überschüssigen Säure in die Nitrate übergeführt und diese mit Ammoniak gefällt. Der gehörig ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat von diesem befreit und die Erden durch Oxalsäure wieder gefällt. Dieser, noch mit heifsem schwach salzsaurem Wasser gewaschene Niederschlag wurde getrocknet und geglüht, die Oxyde in die Nitrate übergeführt und deren Lösung

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 481—495. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 35—39; Amer. Chem. J. 16, 79.

in Wasser mit Ammoniak nahezu neutralisirt. In dieser Lösung bewirkt stickstoffwasserstoffsaures Kalium einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, welcher sich, wenn die Lösung verdünnt ist, oder wenn ein Luftstrom durch dieselbe getrieben wird, schnell absetzt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Die entstehende Fällung erwies sich als Thoriumoxalat. Das Nitrat zeigte vor dem Spectroskop weder Linien noch Absorptionsbanden; desgleichen blieb die verdünnte Lösung beim Kochen mit Bleisuperoxyd farblos. In gleicher Weise wurde aus norwegischem Thorit Thorerde abgeschieden. Die aus Thorit gewonnenen Erden wurden in Salpetersäure gelöst, überschüssige Kalilauge zugefügt und 24 Stunden Chlor eingeleitet. Der verbleibende und filtrirte Niederschlag wurde ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Oxalsäure gefällt, die Oxalate sorgfältig ausgewaschen und in die Nitrate verwandelt. Aus der nahezu neutralen Lösung dieser Nitrate fällt stickstoffwasserstoffsaures Kalium einen voluminösen, weifsen, gelatinösen Niederschlag. Das Aequivalentgewicht der so abgeschiedenen Erde wurde durch Umwandlung derselben in das Oxalat, Trocknen desselben bei 100°, Wägen, Glühen bis zur Gewichtsconstanz und Wägen des erhaltenen Oxyds bestimmt. Drei Bestimmungen ergaben Th = 232,1, = 232,7, = 232,4, die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Oxalats zu $Th(C_2O_4)_2 . 2H_2O$ angenommen. Nach Ostwald ist Th = 232,4. Der Niederschlag, welcher in einer neutralen Thoriumnitratlösung durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium gefällt wird, hat keine explosiven Eigenschaften und enthält keine Stickstoffwasserstoffsäure, sondern ist höchst wahrscheinlich Thoriumhydroxyd. Die analysirten Proben geben wegen eines geringen Gehaltes an Carbonat — das Hydroxyd hatte trotz angewandter Vorsichtsmafsregeln bei der Behandlung Kohlensäure angezogen — noch keine scharfen Zahlen. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde nach der Methode von Wilhelm Wislicenus[1]) dargestellt. Der dazu benutzte Apparat bestand aus einem unten geschlossenen Eisenblechcylinder — 12 cm hoch, 8 cm Durchmesser —, welcher in einen gröfseren, als Luftbad dienenden Cylinder — 15 cm hoch, 18 cm Durchmesser — eingesetzt war. In dem dicht schliefsenden Deckel des inneren Cylinders befinden sich die Oeffnungen zum Zuleiten des Ammoniaks oder Stickoxyduls, zum Entweichen der überschüssigen Gase und für das

[1]) Ber. 25, 2084; JB. f. 1892, S. 576.

Thermometer. Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das geschmolzene Natrium wird der äufsere Cylinder mittelst eines Bunsenbrenners auf etwas über 300° erhitzt; beim Einleiten von Stickoxydul wird die Temperatur auf 200 bis 230° gemäfsigt. Aus dem entstandenen stickstoffwasserstoffsauren Natrium wird das entsprechende Kaliumsalz in üblicher Weise durch Freimachen und Ueberdestilliren der Säure, sodann durch Versetzen des Destillates mit Kaliumcarbonatlösung bereitet. *Kp.*

William Crookes[1]). Die Trennung der seltenen Erden. — Durch eine vorläufige Mittheilung Rowland's[2]) über diese Trennung veranlafst, behauptet Crookes, dafs Rowland seine Versuche über die Zerlegung der seltenen Erden in ihre Componenten, ohne die schon vorliegenden zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand zu berücksichtigen, ausgeführt hat. Das Trennungsverfahren unter Anwendung von Ferrocyankalium wurde schon von Behrens 1891 angewandt und Versuche von Crookes haben gezeigt, dafs es nur ein wenig vortheilhafter als zahlreiche andere Trennungsmethoden ist. *Cr.*

Eisen. — Hermann Wedding. Die Eisenprobirkunst, eine Anleitung zur chemischen Untersuchung von Eisen und anderen im Eisenhüttenwesen gebrauchten Körpern. Mit 101 Holzstichen und einer farbigen Tafel. 8°. XVI und 306 Seiten. Braunschweig 1894, Friedrich Vieweg und Sohn. Preis 10 Mk. — Die rühmlichst bekannte und für den Eisenhüttenmann unentbehrliche Eisenhüttenkunde des Verfassers enthält — nicht als den werthlosesten Theil — auch eine Anleitung zur Ausführung der für den Eisenhüttenbetrieb nothwendigen Analysen. Es ist dankbar zu begrüfsen, dafs für den Gebrauch im Laboratorium eine Sonderausgabe dieses Theils erschienen ist. Das Werk setzt die Kenntnifs der Chemie und der allgemeinen analytischen Methoden voraus. Es bringt nur die für die Untersuchung der Erze, des Eisens, der Schlacken, Zuschläge und Brennstoffe wichtigen besonderen Methoden, die bei möglichst grofser Genauigkeit vor Allem schnelle Resultate ergeben, so dafs nach ihnen der Betrieb geleitet werden kann. Viel Werth ist mit Recht auf die Feststellung der Genauigkeitsgrenzen gelegt. Das Buch ist im Eisenhüttenlaboratorium unentbehrlich. Seine Einführung in die rein chemischen Unterrichtslaboratorien ist wünschenswerth, damit schon die Studirenden einige von den schnellen Methoden, wie sie die Praxis erfordert, kennen lernen und sich daran gewöhnen, die

[1]) Chem. News 70, 81—82. — [2]) Daselbst, S. 68.

auf die Untersuchungen verwandte Zeit und Mühe den an die Genauigkeit gestellten Anforderungen anzupassen. *Bdl.*

Verein deutscher Eisenhüttenleute. Bericht über die bisherigen Arbeiten der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Commission zur Einführung einheitlicher Untersuchungen [1]). — Die Veröffentlichung enthält Berichte von Reis, Corleis, Gerstner und Gelbsattel über die Versuchsbedingungen, welche dieselben bei Anwendung der verschiedenen Arbeitsmethoden für die Bestimmung des Kohlenstoffs in verschiedenen Eisensorten anwandten, und die Resultate, welche hierbei erhalten wurden. Auf Grund dieser Berichte wird dann eine Normalmethode für die Beurtheilung der Eisensorten festgestellt und deren Ausführung genau beschrieben. Für Betriebszwecke kann dieselbe eine Vereinfachung erfahren. *B.*

John W. Langley. Arbeit des Comités für internationale Festsetzungen betreffs der Analyse von Eisen und Stahl [2]). — Die Arbeiten der amerikanischen Commission bestanden in der Kohlenstoffbestimmung bei Eisen und Stahl. Es geht daraus hervor. dafs leicht Fehler entstehen können, wenn Kupferchloridchlorammon als Lösungsmittel für den Stahl angewandt wird, da dieses Salz schwer frei von Pyridin und anderen Theersubstanzen zu erhalten ist. Es wird deshalb an Stelle von Chlorammon Chlorkalium empfohlen. Ferner mufs entgegen der allgemeinen Annahme das Lösungsmittel stark sauer benutzt werden, indem man es mit 5 bis 10 Volumproc. starker Salzsäure versetzt. Auch auf die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen, die bei der Verbrennung in das Absorptionsgefäfs für Kohlensäure gelangen können, wird gleichfalls hingewiesen und werden Methoden angegeben, um dies zu verhüten. In einem Bericht von Drown weist dieser auf die Mittheilung von Seiten P. W. Shimer's hin, dafs die Absorptionsmittel für Salzsäure, die bei der Verbrennung auftreten könnte, unnöthig seien, wenn man beim ursprünglichen Filtriren des Kohlenstoffs denselben durch Auswaschen vollständig von Salzsäure befreit. Die Behauptung Shimer's trifft jedoch nicht zu, und deshalb wird eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ferrosulfat zur Zurückhaltung von Chlor oder Salzsäure verwendet. *Tr.*

Internationale Festsetzungen für die Analyse von Eisen und Stahl [3]). — Unter diesem Titel wird über die Thätigkeit und die

[1]) Stahl und Eisen **14**, 581—591. — [2]) Chem. News **69**, 3—5. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 140—142, 286—288.

Organisation des Comités, welches die internationalen Normen zur Eisen- und Stahlanalyse festlegen soll, berichtet. Es hat sich ein Subcomité gebildet, das ein Circular an alle Chemiker der Eisen- und Stahlindustrie des Landes versenden soll, um von diesen einen kurzen Bericht über die als best erkannte Methode nebst Begründung dafür zu erhalten. Aufserdem werden weitere Vorschläge über die Aufgaben, die zunächst in Angriff genommen werden sollen, gemacht. In einem zweiten Berichte des Comités sind die einzelnen Fragen, welche von den verschiedenen Stahl- und Eisenchemikern im Circular beantwortet werden sollen, einzeln aufgeführt. *Tr.*

Charlotte F. Roberts. Die Titerstellung des Kaliumpermanganats bei der Eisenanalyse[1]). — Verfasser stellt sich zunächst elektrolytisches Eisen dar, indem er Ferroammonsulfat bei Anwesenheit von Kaliumoxalat und Ammoniumoxalat etwa $1^1/_2$ Stunden mit einem Strom von 2 Amp. elektrolysirt. Das Eisen löst er nach dem Wägen in Salzsäure, reducirt oxydirtes Eisen mit Zink und titrirt schliefslich die Kaliumpermanganatlösung bei Anwesenheit von Schwefelsäure und viel Wasser. Als einfache und rasche Methode, um den Gehalt der Permanganatlösung zu bestimmen, schlägt Verfasser daher vor, dieselbe mit elektrolytischem Eisen einzustellen, dann eine Eisenchloridlösung unmittelbar darauf zu titriren und dann die Eisenchloridlösung für spätere Einstellungen der Permanganatlösung zu reserviren. *Tr.*

J. H. Pratt. Ueber die Bestimmung des Ferroeisens in Silicaten[2]). — Die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten wird oft durch Lösen der Substanz in einer Mischung von Flufssäure und Schwefelsäure und nachheriges Titriren mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Das zu diesem Zwecke von Cooke eingeschlagene Verfahren hat Verfasser nun insofern modificirt, als er Luft durch Kohlensäure ersetzte und dieselbe durch ein Platinrohr direct in den Tiegel einleitet, ähnlich wie es beim Rose'schen Tiegel geschieht. In dem Tiegel wurde die Substanz in der obigen Mischung durch Erwärmen gelöst und nach dem Lösen das Eisen titrirt. *Tr.*

J. Jas. Morgan. Schema für die Analyse von Eisenerzen[3]). — Verfasser giebt eine schematische Zusammenstellung zur Analyse von Eisenerzen, indem er hierbei neben Eisen noch Kieselsäure, Schwefel, Phosphor, Thonerde, Mangan, Kalk, Magnesia,

[1]) Sill. Am. J. [3] 48, 290—292. — [2]) Daselbst, S. 149—151. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1023.

Kali und Natron berücksichtigt. Der Gang der Analyse selbst bietet nichts Neues. *Tr.*

Hanns v. Jüptner. Bestimmung des Eisens in Erzen, Schlacken u. s. w.[1]). Ed. Donath und R. Jeller haben empfohlen, das Eisenoxyd nach inniger Mengung mit Zinkstaub zu metallischem Eisen zu reduciren, dieses in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und mit Chamäleon zu titriren. Verfasser hat nun an Stelle des Zinks Magnesiumpulver angewandt und zwar letzteres in doppelt so grofser Menge als das Probematerial. Die Hälfte des Magnesiumpulvers wird mit dem Probematerial gemischt, die andere Hälfte als Decke verwandt. Das Anwärmen des Tiegels mufs sehr vorsichtig erfolgen, das Glühen dauert 5 bis 10 Minuten; nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das Eisen mit Chamäleon titrirt. Das bei den Versuchen verwendete Magnesium enthielt 0,253 Proc. als Eisen berechnete, Chamäleon reducirende Bestandtheile. Bei gröfserem Eisengehalt mufs die Menge des Magnesiums erhöht werden. Diese Methode zur Schwefelbestimmung in Erzen u. s. w. (nach Wiborgh's colorimetrischer Methode) giebt keine genaueren Resultate. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphors mit molybdänsaurem Ammon.* Die vom Verfasser angestellten Versuche ergeben, dafs ein Weinsäurezusatz der Abscheidung des Ammoniumphosphormolybdates nicht entgegenwirkt, ja dafs ein solcher sogar und zwar aus dem Grunde höchst wünschenswerth erscheint, weil hierdurch dem Ausfallen freier Molybdänsäure, von Eisenoxyd u. s. w. entgegengewirkt wird. *Tr.*

H. K. Bamber. Zur Analyse von Stahl[2]). — Behufs Trennung des Eisens von den übrigen Bestandtheilen wird der Stahl in verdünnter Salpetersäure gelöst, genügend oxydirt und mit Soda neutralisirt. Es werden so Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure gebunden. Die Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand erhitzt; letzterer wieder mit 10proc. Sodalösung abgedampft und zum Schlufs mit sodahaltigem Wasser ausgelaugt. Das Filtrat wird behufs Abscheidung der Kieselsäure angesäuert und die übrigen Bestandtheile nach den üblichen Methoden abgeschieden. *B.*

M. A. v. Reis. Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen[3]). — Im Anschlufs an einige Publicationen im Jahre 1891 bespricht

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 469—472. — [2]) Stahl und Eisen 14, 872. — [3]) Daselbst, S. 963—966.

Verfasser einige specielle Erfahrungen, die im Verlaufe der Betriebsuntersuchungen gemacht wurden. Bezüglich der Concentration der Lösungssäure wurde von den verdünnteren Säuren, die durch Vermischen von Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 mit 2 Thln. Wasser erhalten wird, zu einer concentrirteren aus 1 Thl. Säure und 1 Thl. Wasser übergegangen, weil die verdünntere Säure besonders bei kupferreichen Materialien nicht ausreichte. Wesentlich für die richtige Ermittelung des Schwefelgehaltes ist ein genügend starkes Abkochen der Säure bis zur beginnenden Abscheidung des Eisenchlorids, indem bei beliebigen Säureconcentrationen die Resultate stets zu klein ausfallen, wenn nicht die Säure genügend stark abgekocht ist. Als Oxydationsmittel zieht Verfasser das Wasserstoffsuperoxyd dem Brom vor. Von den Verunreinigungen desselben ist die Schwefelsäure am einfachsten zu bestimmen. Störender wirkt Kieselfluorwasserstoffsäure, weil dieselbe als Baryumsalz mit ausfällt und in dieser Form nur sehr schwer und unvollkommen aus dem Niederschlag zu entfernen ist. Kieselsäure und Phosphorsäure sind unschädlich. Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Wasserstoffsuperoxydproben ergab als reinste das medicinale von C. Raspe in Berlin. Zur Reinigung von technischen Präparaten kann ein Reagens dienen, das Zinkoxyd und Baryumoxyd in alkalischer Lösung enthält und durch Auflösung von 10 g Zinkoxyd in Salzsäure, Fällen und Lösen mit Ammoniak, Zusatz von 10 ccm concentrirtem Ammoniak, 100 ccm 10proc. Chlorbaryumlösung und Verdünnen auf 500 ccm dargestellt wird. Man erhält mit diesem Reagens in Wassersuperoxyd einen voluminösen, sich leicht absetzenden Niederschlag, von dem schnell abfiltrirt werden mufs. Die Flüssigkeit ist vollständig frei von Kieselsäure, Kieselfluorwasserstoff, Phosphorsäure und Schwefelsäure, enthält dagegen etwas Zink- und Baryumsalz. Aus einer Reihe von Versuchen geht hervor, dafs die Absorption von Schwefelwasserstoff in einer ammoniakalischen Superoxydlösung eine vollständige ist. Zur Verdrängung der Gase wurde früher Kohlensäure angewandt, die jedoch den Uebelstand zeigte, dafs gegen Ende der Entwickelung das Kohlendioxyd eine Austreibung von Schwefelammon aus der Vorlageflüssigkeit bewirkte. Wasserstoff zeigte nach dieser Richtung ein indifferentes Verhalten. Versuche, das Kohlendioxyd durch Luft zu ersetzen, ergaben, dafs in der kochenden sauren Flüssigkeit keine Oxydation stattfand, dagegen erst nach Entfernung der Flamme, im Uebrigen aber Wasserstoff und Luft gleich geeignet sind zur Verdrängung der Gase. Die Fällung der Schwefelsäure wurde

erst dann vollständig erreicht, wenn das Wasserstoffsuperoxyd zerstört war, da durch Bildung von Ueberschwefelsäure stets Verluste verursacht werden. Die Zerstörung geschieht durch Kochen mit Permanganatlösung. Für die Ausfällung werden genaue Vorschriften gegeben, die von den sonst gebräuchlichen nicht wesentlich abweichen. Die Fällung erfolgt bei Siedehitze durch gesättigte Baryumnitratlösung. Bei Roheisen mufs der Niederschlag 3 bis 4 Stunden, bei Flufseisen wenigstens 12 Stunden stehen. Bezüglich der Beschaffenheit des Niederschlages bemerkt Verfasser, dafs meist etwas von den in Lösung befindlichen Salzen mit niedergerissen wird, deren Mengen jedoch so gering sind, dafs sie für die Berechnung vernachlässigt werden können und andere Verluste beim Filtriren und Auswaschen u. s. w. compensiren. *B.*

J. Spüller und S. Kalman. Bestimmung des Schwefels in Stahl und Roheisen[1]). — Verfasser hat das Verfahren in Anlehnung hauptsächlich an dasjenige von v. Reis ausgearbeitet. Als Apparat zum Zersetzen der Substanz mit Salzsäure und Absorption der Schwefelverbindungen bedient sich Verfasser eines Kolbens, in dessen Hals ein Trichteraufsatz mit Ableitungsrohr eingeschliffen ist und der mit einem grofsen Winkler'schen Schlangenrohr, das etwa 100 bis 110 ccm einer frisch bereiteten 3proc. kalten Natriumsuperoxydlösung enthält, verbunden ist. Der Kolbenhals ist ferner mit einem Kühlrohr umgeben, das mit Wasser gefüllt ist, während der Trichter mit einer Druckluftleitung in Verbindung steht. In den Kolben bringt man 13,74 g der zu untersuchenden Substanz, den Aufsatztrichter, dessen Inhalt 110 ccm beträgt, füllt man mit Salzsäure (1,116 bis 1,118) und drückt nun mit der Druckluftleitung nach dem Oeffnen des Trichterhahnes, die Säure in den Kolben. Ist der Trichter entleert, so drückt man noch ein zweites Mal dieselbe Menge Säure in den Apparat. Die Luft wird vor dem Eintritt in den Trichter von etwaigem Schwefelwasserstoff durch Passiren einer mit Quecksilberchlorid beschickten Waschflasche und vom gröfsten Theil ihres Sauerstoffs durch Passiren einer alkalischen Pyrogallollösung befreit. Aufsatztrichter und Luftleitung bleiben nach dem Einführen der Säure in den Kolben mit einander in ununterbrochener Verbindung. Die im Kolben entwickelten Gase treten in den Absorptionsapparat ein; hierbei werden die Schwefelverbindungen vollkommen zurückgehalten. Läfst die Gasentwickelung nach, so erhitzt man erst gelinde, schliefslich zum leb-

[1]) Chemikerzeit. 18. 2039—2041.

haften Kochen und zwar bei Stahl 45 Minuten, bei Roheisen volle 2½ Stunden. Beim Kochen wird der Kolbenhals mittelst Wasser, das man durch den um denselben angebrachten Kühler laufen läfst, gekühlt. Ist die Kochzeit vorüber, so leitet man noch weitere 15 Minuten einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat. Nach vollendeter Operation wird der Schlangeninhalt in ein Griff'sches Becherglas entleert, bei Stahl noch 0,2 g, bei Roheisen noch etwa 0,4 g festes Natriumsuperoxyd zur Flüssigkeit gegeben und das Ganze 10 Minuten gekocht. Zur Beseitigung der letzten Spuren des nicht zersetzten, überschüssigen Natriumsuperoxydes kocht man nochmals 10 Minuten, nachdem man vorher einige Tropfen einer 0,5 proc. Kaliumpermanganatlösung zugegeben hat. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure beseitigt man das Permanganat durch Kochen mit verdünnter Oxalsäure, fällt schliefslich die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum und sammelt das Baryumsulfat nach 14stündigem Stehen. *Tr.*

P. Dudley und F. N. Pease. Ein Versuch zur Ermittelung der Menge des Phosphors in drei Proben Stahl[1]). — Verfasser haben von verschiedenen Chemikern drei Stahlproben, die sie selbst gleichfalls analysirten, auf ihren Phosphorgehalt prüfen lassen. Angewendet wurden zu diesem Zwecke die Molybdän-Magnesiamethode, sowie die Acetatmethode. Bei der ersten Stahlsorte schwankte der Gehalt zwischen 0,035 und 0,042 Proc., bei der zweiten zwischen 0,041 und 0,056 Proc. und bei der dritten zwischen 0,019 und 0,033 Proc. Da die Verfasser an ein und derselben Probe nach den beiden genannten Methoden keine übereinstimmenden Resultate erzielten, so haben sie die Fehlerquelle zu ergründen gesucht. Bei der Acetatmethode, bei der das Eisen in Oxydulform in Lösung erhalten wird, mufs man anstatt einiger Tropfen Bromwasser so viel des letzteren zufügen, dafs mindestens ½ g Eisen in Sesquioxyd verwandelt wird, dann fälle man das basische Acetat in der üblichen Weise. Ferner ist als Fehlerquelle zu beachten, dafs beim Lösen des basischen Acetats in Salzsäure zuweilen ein kleiner Betrag desselben ungelöst bleibt, der Phosphor enthält. Selbst wenn man alle Vorsichtsmafsregeln bei dieser Methode einhält, fallen die Resultate doch noch eine Kleinigkeit zu niedrig aus. Bei der Molybdänmethode mufs die Kieselsäure und auch das Arsen entfernt werden, wenn man nicht zu hohe Resultate erhalten will. Am besten ist, man benutzt die Acetatmethode in der oben erwähnten Aus-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 217—224.

führung, löst das basische Acetat in Salzsäure, entfernt die Kieselsäure, ersetzt dann die Salzsäure durch Salpetersäure und fällt dann mit Molybdänmischung. Der Molybdänniederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit H_2S behandelt, wodurch Molybdänsulfid und Arsensulfid nach dem Ansäuern zur Abscheidung kommen und man im Filtrat dann die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat fällen kann. *Tr.*

B. Dudley und F. N. Pease. Ueber einige Gesichtspunkte bei der Bestimmung des Phosphors im Stahl nach der maſsanalytischen Methode [1]. — Bei der Bestimmung des Phosphors in Stahl wird der schlieſslich erhaltene Niederschlag von Ammoniummolybdänphosphat von den Verfassern mittelst der Permanganatmethode volumetrisch ermittelt. Nach diesem schon früher mitgetheilten Verfahren wird der Niederschlag in Ammoniak gelöst, die Lösung mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure behandelt, dann reducirt und schlieſslich durch Titriren mit Kaliumpermanganat der Phosphorgehalt ermittelt. Um eine genaue Bestimmung zu erhalten, sind jedoch, wie Verfasser neuerdings zeigen, gewisse Vorschriften einzuhalten. Zunächst ist es wichtig, daſs der gelbe Molybdänniederschlag constante Zusammensetzung besitzt, denn bei der Permanganatmethode wird nicht der Phosphorsäuregehalt volumetrisch gemessen, sondern die Molybdänsäure und aus dieser dann erst der Phosphorgehalt berechnet. Es hat sich durch Versuche gezeigt, daſs eine Verminderung der freien Salpetersäure und Vermehrung an Ammoniumnitrat vor dem Fällen des Molybdänniederschlages zu höheren Werthen führt. Auch erzielt man verschiedene Resultate, wenn man statt Ferrosulfat Zucker oder andere organische Substanzen als Reductionsmittel für Manganoxyd verwendet. Das Verhältniſs zwischen Molybdänsäure und Eisen oder zwischen Molybdänsäure und Phosphor im gelben Molybdänniederschlage haben Verfasser nicht ermittelt, sondern nur den Phosphorgehalt in einigen Stahlproben auf gewichtsanalytischem Wege und volumetrischem Wege. *Tr.*

A. J. Doolittle und Alban Eavenson. Ueber Dudley's Methode der Bestimmung von Phosphor im Stahl [2]. — Verfasser haben die Methode von Dudley zur volumetrischen Bestimmung des Phosphors im Stahl auf ihre Genauigkeit geprüft und sich vergewissert, ob das Verhältniſs zwischen Phosphor und Molybdänsäure im Molybdänniederschlag, welches Dudley zu 1 : 1,90 ermittelt hatte, auch richtig sei. Das Verhältniſs von Phosphor zu

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 224—230. — [2]) Daselbst, S. 234—237.

Molybdänsäure fanden Verfasser niedriger als Dudley, nämlich 1:1,797, das Verhältniſs zwischen Eisen und Molybdänsäure zu 100:89,16, während Emmerton 100:90,76 gefunden hat. Abgesehen von diesen Differenzen konnten Verfasser Fehler an der Dudley'schen Methode nicht nachweisen, da ihre Resultate übereinstimmend und befriedigend ausfielen. Als zu einer Eisenlösung jedoch, in der der Phosphorgehalt ermittelt war, eine geringe Menge Arsen zugefügt wurde, wurde der Phosphorgehalt höher gefunden, indem Arsen einfach mechanisch mit niedergerissen wird. Hierbei spielt jedoch die Temperatur eine wichtige Rolle. Die günstigste Temperatur, bei der aller Phosphor ohne Arsenverunreinigung durch Molybdänlösung gefällt wird, ist 32°. *Tr.*

W. A. Noyes und E. D. Frohman. Die maſsanalytische Bestimmung des Phosphors im Stahl[1]). — Da bei der volumetrischen Methode zur Bestimmung des Phosphors im Stahl die Ansichten verschieden sind, bis zu welcher Oxydationsstufe die Molybdänsäure bei der Behandlung mit dem reducirenden Agens verwandelt wird, und somit auch natürlich der Factor, welcher das empirische Verhältniſs zwischen Phosphor und Molybdänsäureanhydrid zum Ausdruck bringt, dem entsprechend schwankt, so unternahmen es Verfasser zunächst einmal, die Form, zu der das Molybdän reducirt wird, zu ermitteln. Die Anfangs erhaltenen Resultate waren jedoch nicht übereinstimmend, es zeigte sich, daſs die reducirte Lösung auſserordentlich leicht zurückoxydirt wird, wenn sie dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt ist. Wird diese Reduction jedoch so ausgeführt, daſs keine Luft wieder zu der reducirten Flüssigkeit treten kann, so entspricht das Reductionsproduct genau der Formel Mo_2O_3. Zu diesem Zwecke gieſst man erst verdünnte Schwefelsäure in den Apparat, daſs aus demselben die meiste Luft verdrängt wird, dann läſst man die genügend verdünnte Reductionslösung langsam zuflieſsen und schlieſslich die sauren Waschwässer, indem man vermeidet, daſs Luft in den Reductor wieder eintreten kann. Die reducirte Flüssigkeit, die eine rein grüne Farbe haben soll, wird dann direct ohne vorherige Verdünnung titrirt. Da auf 12 Mol. Molybdänsäureanhydrid 1 Atom Phosphor, wie von verschiedenen Autoren festgestellt ist, kommt, so stellt sich der theoretische Factor anders als der von Dudley und Pease vorgeschlagene empirische Factor. Doch sind die mit dem theoretischen Factor

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 553—559.

berechneten Werthe in besserer Uebereinstimmung mit der gewichtsanalytischen Methode, als wenn man den empirischen Factor zu Grunde legt, was durch eine Anzahl von Analysen bestätigt wird. Die Werthe, mit dem empirischen Factor berechnet, sind meist etwas zu hoch. *Tr.*

James O. Handy. Die genaue Bestimmung des Phosphors nach der Molybdatmethode in Eisen, Stahl und Erzen, welche Arsenik enthalten[1]). — Bekanntlich wird bei Eisen- oder Stahlanalysen aus einer Lösung, welche zur Bestimmung des Phosphors mit Molybdänlösung behandelt wird, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen auch ein Theil des letzteren mit dem Phosphorniederschlage mitgerissen. Die Versuche, welche Verfasser ausgeführt hat, zeigen, dafs durch Molybdänlösung Arsen nicht gefällt wird, wenn wenig oder kein Phosphor zugegen ist. Die Versuche lehren ferner, dafs, wenn der Molybdänniederschlag Arsen enthält, dieses nur mechanisch mitgerissen ist. Enthält ein Molybdänniederschlag neben Phosphormolybdat noch Arsen, so löst man ihn in Ammoniak und fällt nach dem Verdünnen und Erwärmen auf 75° mit einer Mischung von Salpetersäure (1,42) und Molybdänlösung. Hierdurch erhält man eine arsenfreie Fällung. *Tr.*

Liebrich. Eine neue Methode zur exacten Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl[2]). — Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl, ohne genaue Beobachtung der für andere Methoden zur Bedingung gemachten Concentrations- und Temperaturverhältnisse, löst Verfasser entsprechend einem muthmafslichen Phosphorgehalt 0,5 bis 5 g Metall in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdampft zur Trockne, filtrirt von der Kieselsäure ab, löst in verdünnter Salzsäure und fällt Eisen, Mangan, Kupfer u. s. w. durch Ammoniak und überschüssiges Schwefelammonium. In Lösung bleiben Phosphorsäure und event. Arsen und Antimon. Es wird dann vom Niederschlag abfiltrirt und mit schwefelammonhaltigem heifsen Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird ganz oder zum Theil eingedampft, mit Magnesiumsalzlösung versetzt, zur Vertreibung der Ammonsalze geglüht, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und, falls Arsen und Antimon nicht vorhanden sind, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und die phosphorsaure Ammon-Magnesia wie üblich bestimmt, oder aber nach vorheriger Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Die Resultate stehen in guter Uebereinstimmung mit

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 231—234. — [2]) Stahl u. Eisen 14, 1028—1029.

den nach der Molybdänmethode erhaltenen. Die Methode ist auch bei titanhaltigem Eisen anwendbar. *B.*

P. Bénazet. Ueber die Bestimmung des Phosphors in den Producten der Metallurgie des Eisens[1]). — Verfasser giebt eine Zusammenstellung der Verfahren, die in den Hüttenwerken des Loiregebietes angewendet werden. Er beschreibt zunächst den praktischen Gang bei der Analyse, sowie die Herstellung der Molybdänlösung. Bei der Bestimmung der Phosphormenge verwirft Verfasser, die Phosphorsäure in der Auflösung von Ammoniummolybdänphosphat als phosphorsaure Ammon-Magnesia zu fällen, da die Menge des Phosphors zu gering ist. Die directe Wägung des Ammoniummolybdänphosphates auf einem tarirten Filter liefert exacte Resultate, ist aber, wenn es sich um viel Bestimmungen handelt, langweilig. Als weitere Bestimmungsmethoden, die der eben erwähnten vorzuziehen sind, führt Verfasser an; die Calcination des Niederschlages bei 400 bis 500° und Wägung des Rückstandes, der der Formel $(4\,Mo_6O_{17})P_2O_5$ entspricht, ferner die colorimetrische Bestimmung durch Lösen des Molybdänphosphates in Zinnchlorür und schliefslich die volumetrische Bestimmung durch Reduction der MoO_3 mittelst Zink in siedender, schwefelsaurer Lösung und Rückoxydation durch Kaliumpermanganat. Die Methode der Calcination befriedigt Verfasser mehr als die Methode mittelst des tarirten Filters, die colorimetrische Bestimmung ist einfach, läfst sich aber nur bei schwachem Phosphorgehalt ausführen. Hinsichtlich der letzten Methode sind die Ansichten verschieden über das Reductionsproduct der Molybdänsäure. Die Einen glauben, dafs MoO_3 zu Mo_2O_3, die Anderen, dafs MoO_3 zu $Mo_{12}O_{19}$ reducirt werde. Letzterer Ansicht ist auch Verfasser. Zum Schlufs ist eine Tabelle angeführt, welche die nach den vier erwähnten Methoden gewonnenen Resultate zusammengestellt enthält. *Tr.*

Hanns v. Jüptner. Die Eggertz'sche Phosphorprobe[2]). — Anstatt das Eisen in Salpetersäure zu lösen, behandelt Verfasser die in Salzsäure gelöste Eisenprobe mit etwas Permanganatlösung, setzt dann zur Entfernung des entstandenen Manganniederschlages einige Körnchen Oxalsäure zu, versetzt die auf 40° erwärmte Lösung mit 50 ccm Molybdänlösung, bringt den gut abgesetzten Niederschlag in das Mefsröhrchen und comprimirt ihn in letzterem mit einem nach Art eines Pochwerkes construirten Rüttel-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 1083—1091. — [2]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 361—366.

apparates. Aus den Untersuchungen des Verfassers ergiebt sich, dafs nur solche Proben, bei denen der Niederschlag eine rein hochgelbe Farbe besitzt, als gültig anzusehen sind. Ferner genügt blofses Absitzenlassen nicht. Das Schütteln mufs so lange fortgesetzt werden, bis das Volumen wieder zu wachsen beginnt oder bis dasselbe doch mindestens nach 30 Minuten Schütteln constant bleibt. Die Verdichtung des Niederschlages durch Rütteln erfolgt bei verschiedenen Proben ungleichmäfsig; besonders kleine Niederschlagsmengen — bis mindestens 25 Volumtheile — verdichten sich sehr ungleichmäfsig. Bei niederem Phosphorgehalte empfiehlt sich daher eine gröfsere Menge Substanz anzuwenden. Um das Mitfallen von Arsen sowie von Molybdänsäure zu vermeiden, darf die Temperatur der Lösung 40 bis 45° nicht überschreiten. In besonderen Tabellen hat Verfasser die Factoren für verschiedene Volumina des Niederschlages und verschiedene Einwage (0,882 g, 1 g, 2 g, 4 g) zusammengestellt. *Tr.*

Christian Göttig. Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl [Preisarbeit] [1]). — In dieser sehr umfangreichen Arbeit ist eine kritische Uebersicht der Methoden zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs in den verschiedenen Eisenarten gegeben. Der erste Theil umfafst die Methoden, bei denen das kohlenstoffhaltige Eisen direct mit Oxydationsmitteln behandelt wird, der zweite Theil diejenigen, bei denen der Kohlenstoff vor der Oxydation vom Eisen getrennt wird. In beiden Theilen sind die Verfahren zusammengestellt, die man zu diesem Zwecke ausgearbeitet hat, und zwar umfafst der erste Theil 1. Methoden, bei denen die Oxydation auf trockenem Wege, und 2. solche, bei denen sie auf nassem Wege ausgeführt wird, während die Verfahren des zweiten Theiles in solche zerfallen, bei denen die Behandlung des Eisens auf trockenem bezw. auf nassem Wege erfolgt. Die Untersuchung der Eisenarten nach den verschiedenen Methoden ist sowohl an graphithaltigen als auch graphitfreien Eisenarten ausgeführt worden. Bei den graphithaltigen Eisensorten ergab die Oxydation auf trockenem Wege (Elementaranalyse) keine gleichmäfsig genauen Resultate, da bei sämmtlichen Methoden das Ende des Oxydationsprocesses schwer zu erkennen ist, auch das bei hoher Temperatur schmelzende Eisenoxyd die Eisentheilchen einhüllt und eine vollständige Verbrennung des im Inneren enthaltenen Kohlenstoffs verhindern kann. Aus diesem Grunde, sowie im

[1]) Sep.-Abzug; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 244.

Hinblick auf den grofsen Aufwand von Zeit und Gas sind die Methoden der Elementaranalysen für graues Roheisen nicht zu empfehlen. Die Prüfung der Methoden, bei denen graues Roheisen auf nassem Wege oxydirt wurde, führte zu folgendem Ergebnifs: Die Methode von Gmelin zeigt den Uebelstand, dafs in Folge des Fehlens einer Kühlvorrichtung eine erhebliche Menge der Kolbenflüssigkeit in die zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmte Schwefelsäure-Trockenflasche übergeht und dafs die von Gmelin angegebene Erhitzungsdauer für graphitreiches Eisen nicht ausreicht, sondern auf etwa $1^1/_4$ Stunde zu erhöhen ist. Die Jüptner'sche Methode giebt für graphitreiche Eisenarten bei Anwendung der vier- bis fünffachen Menge Chromsäure im Vergleich zu der Quantität des angewendeten Eisens zu niedrige Resultate. Wendet man jedoch zehn- bis zwölfmal so viel Chromsäure an, als die Menge der Eisenprobe beträgt, so ist diese Methode bei etwa gleicher Genauigkeit der vorigen vorzuziehen. Die Modification des Jüptner'schen Verfahrens mit Benutzung von glühendem CuO liefert ohne erhebliche Vermehrung des Aufwandes an Zeit und Mühe ebenso gleichmäfsig gute Resultate. Die Methode von Rürup giebt brauchbare Werthe, während das volumetrische Verfahren von Wiborgh zur vollständigen Oxydation des Graphits eine etwas längere Erhitzungsdauer, als der Urheber dieser Methode angiebt, verlangt und etwas ungleichmäfsige Resultate giebt. Bei der Prüfung der Methoden, bei welchen der Kohlenstoff vor der Oxydation vom Eisen getrennt wird, gelangte Verfasser zu folgendem Ergebnisse: Die Abscheidung des Kohlenstoffs auf trockenem Wege durch Chlor, Salzsäure u. s. w. und nachherige Verbrennung giebt bei Anwendung auch der besten Methoden der organischen Elementaranalyse unsichere Resultate, weil das Ende der Verbrennung des Graphits schwer zu erkennen ist, und nimmt viel Zeit und einen grofsen Aufwand von Gas in Anspruch. Eine Abänderung dieser Methode durch Oxydation des mit Chlor u. s. w. behandelten grauen Roheisens mittelst CrO_3 und H_2SO_4 giebt nur dann gute Resultate, wenn das Eisen fast kein Mangan enthält, da das schwer flüchtige Manganchlorür Veranlassung zur Bildung von Chlorchromsäure giebt. Bei dem Ullgreen'schen Verfahren erhält man leicht zu niedrige Resultate, auch macht sich hierbei der Mangel eines Kühlers bemerkbar. Die von Classen modificirte Ullgreen'sche Methode liefert brauchbare Resultate, während die Modification von Sprenger keine Vorzüge bietet. Die Auflösung des grauen Roheisens in Metallsalzlösungen und darauf folgende

Verbrennung des kohlehaltigen Rückstandes nach dem Princip der Elementaranalyse liefert, abgesehen von einem bedeutenden Aufwand an Zeit und Gas, in keinem Falle zuverlässige Resultate. Aus demselben Grunde ist auch das Boussingault'sche Verfahren, sowohl das ursprüngliche als auch die Abänderungen, bei welchen Jodkalium oder Cyankalium zur Trennung des Quecksilberchlorürs benutzt wird, für graues Roheisen nicht zu empfehlen, aufserdem ist es umständlich. Die Methode von Berthier wird bei genügend langer Einwirkung der Rost erzeugenden Bestandtheile der Luft gute Resultate geben, wenn die zur Entfernung des Eisenhydroxyds benutzte Salzsäure gehörig ausgewaschen wird. Das Verfahren von Périllon, dem die durch Verschiedenheiten des Feuchtigkeitsbeschlages der Absorptionsapparate hervorgerufene Fehlerquelle nicht anhaftet und das gute Resultate giebt, ist für die Praxis zu umständlich. Wird das Weyl'sche Verfahren so modificirt, dafs man etwa 2 g des grob gepulverten Roheisens in ein in verdünnter Salzsäure befindliches feines Platinnetz bringt, welches mit dem positiven Pole eines galvanischen Elementes verbunden ist, so kann man auch den Kohlenstoffgehalt einer Durchschnittsprobe hinreichend genau bestimmen; es erfordert jedoch für das praktische Bedürfnifs reichlich viel Zeit, Aufmerksamkeit und Uebung. Die volumetrische Methode von Parry läfst sich bei grauem Roheisen nicht anwenden, weil die Verbrennung graphithaltiger Rückstände unsichere Resultate giebt. Ein Vergleich der Methoden, bei denen graphitfreie Eisenarten direct mit Oxydationsmitteln (auf trockenem Wege) behandelt wurden, zeigte, dafs die Methoden der Elementaranalyse sehr unsichere und allgemein zu niedrige Resultate geben. Von den Verfahren, bei denen der Gesammtkohlenstoff im graphitfreien Eisen durch Oxydation auf nassem Wege bestimmt wird, lieferten diejenigen von Gmelin und Rürup gleichmäfsig gute Resultate, doch ist für die erstere Methode die Einschaltung einer Kühlvorrichtung zu empfehlen. Das Jüptner'sche Verfahren erfordert, wenn keine Oxydationsröhre eingeschaltet werden soll, eine gröfsere Menge CrO_3 und auch H_2SO_4, als Jüptner angiebt. Die Wiborgh'sche volumetrische Methode liefert zwar etwas schwankende, indefs für praktische Zwecke noch hinreichend genaue Werthe. Bei den Methoden, bei welchen der Kohlenstoff des graphitfreien Eisens vor der Oxydation vom Eisen getrennt wird (durch Behandlung auf trockenem Wege), erhält man bei der Chlormethode die besten Resultate. Wird diese Trennung auf nassem Wege bewerkstelligt, so erhält man in den meisten

Fällen für die Praxis hinreichend genaue Resultate. Geprüft hat Verfasser die Methoden von Ullgreen-Classen, von Berzelius, Sprenger, Pearse und Creath, Berzelius und Gurlt, Eggertz, Weyl, Parry und von Wiborgh. Im Anschlufs hieran macht Verfasser Vorschläge für die Praxis in Betreff der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes in graphitfreien und graphithaltigen Eisenarten. Schnell und sicher läfst sich in graphithaltigem Eisen durch directe Oxydation mit CrO_3 und Schwefelsäure, sowie vorgelegter Oxydationsröhre nebst Trockenapparates unter Benutzung von Apparaten mit Kühlvorrichtung (Finkener, Classen, Jüptner) der Gesammtkohlenstoff bestimmen, wenn die Menge der CrO_3 die des Eisens etwa um das 12- bis 15fache übertrifft, weshalb die einschlägigen Methoden neben der Rürup'schen, welche mehr CrO_3 fordert, aber eine eingeschaltete Röhre zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen event. unnöthig macht, besonders zu empfehlen sind. Wenn die Probe grobkörnig ist, kann das modificirte Weyl'sche Verfahren zur Anwendung kommen. Die Wiborgh'sche Methode kann allenfalls Verwendung finden, wo es an einer chemischen Wage fehlt. Ganz auszuschliefsen sind alle Verbrennungsarten nach dem Princip der Elementaranalyse, sowie die Wöhler'sche Chlormethode und alle Verbrennungsarten, bei denen der Kohlenstoff durch Salzlösungen oder anderweitig ausgeschieden und später verbrannt wird. Bei graphitfreien Eisenarten ist das Wöhler'sche Verfahren durch Trennung des schwach glühenden Eisens im Chlor und Verbrennung des Rückstandes im Sauerstoff besonders zu empfehlen. Manganreiche Eisenarten, namentlich Spiegeleisen und Ferromangan, behandelt man am besten mit CrO_3 und Schwefelsäure. Eisenarten in unzerkleinertem Zustande oder in gröberen Stücken können nach der Weyl'schen Methode analysirt werden. In einem Nachtrage berichtet Verfasser noch über die Prüfung der Methoden zur Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffs im Eisen und Stahl und kommt hierbei zu folgendem Ergebnifs: Ein längeres Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure macht das spätere Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, Kalilauge, Alkohol und Aether unnöthig und giebt bessere Resultate, als wenn unter Anwendung dieses Auswaschungsverfahrens das Kochen der Eisenprobe in der auflösenden Säure unterlassen wird. Salpetersäure giebt leicht etwas niedrigere Resultate als mit Benutzung von Salzsäure unter gleichen Umständen. Die Salpetersäure ist jedoch der Salzsäure vorzuziehen, weil sie schneller einen von nicht graphitischer Kohle befreiten Rückstand liefert. *Tr.*

H. Koch. Zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl[1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Göttig „Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl" empfiehlt Verfasser einen besonders construirten Kolben, der vermuthlich zuerst von der Firma Heinz in Aachen angefertigt worden ist. Derselbe besteht aus zwei Theilen, dem eigentlichen Kolben und dem Kühler, er hat zwei Rohransätze, einen unteren, zum Einleiten der kohlensäurefreien Luft, und einen oberen, zur Ableitung der gebildeten Kohlensäure. Oben ist der Kolben trichterförmig erweitert, so dafs man Wasserverschlufs bewerkstelligen kann. Das vom Verfasser eingeschlagene Verfahren ist folgendes. Die aus einem Gasometer austretende, getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft tritt durch den unteren Ansatz in den Verbrennungskolben ein und verläfst denselben sammt der gebildeten Kohlensäure und den auftretenden Kohlenwasserstoffen durch den oberen Rohransatz; die Gase werden alsdann mit Chlorcalcium getrocknet, durchstreichen ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und werden, nachdem sie das Rohr passirt haben, erst durch ein Chlorcalciumrohr, dann durch einen Kaliapparat geleitet. Der Kolben enthält 8 g Chromsäure und 120 ccm Schwefelsäure (4 : 3), spec. Gew. etwa 1,62, die Menge der Stahlspäne beträgt 2 g. Die Concentration der Säure ist von Wichtigkeit. Die Methode giebt stets gute Resultate. *Tr.*

G. Lunge und A. Lwoff. Ueber die Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Eisen[2]). — Verfasser besprechen zunächst die in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleifses veröffentlichten Preisschriften von A. Ledebur, W. Hempel und Göttig, von denen nur die Arbeit von W. Hempel eine principielle Neuerung enthält, die sich auf die Bestimmung des Kohlenstoffs bezieht, der bei dem Lunge und Marchlewski-schen Verfahren sich in Form von gasförmigen Kohlenstoffverbindungen der Verbrennung entzieht. Hempel setzt bei der Auflösung der Eisenprobe etwas metallisches Quecksilber zu, wodurch das Entweichen von unverbrannten Kohlenstoffverbindungen vermieden und die Zeit der Analyse bedeutend abgekürzt wird. Die Behandlung mit Chromschwefelsäure kann sofort erfolgen und die Behandlung mit Kupfersulfat, die unter Umständen sechs Stunden beträgt, vermieden werden, wodurch die Hempel'sche Kohlenstoffbestimmung mit dem Lunge und Marchlewski'schen Apparat in einer Stunde gasvolumetrisch ausgeführt werden kann.

[1]) Chemikerzeit. 18, 485. — [2]) Stahl und Eisen 14, 624—629.

Was die Versuche von Lunge und Marchlewski anbetrifft, so beziehen sich diese nur auf die Construction eines für alle Fälle geeigneten Apparates und nicht auf eine neue Arbeitsmethode. Als solche wurde die von Wiborgh und M. A. v. Reis angewandt, die ohne Berücksichtigung der durch entweichende Kohlenwasserstoffe eintretenden Ungenauigkeiten nur insofern umgeändert wurde, als es für die Anwendung des neuen Apparates nothwendig erschien. Der Apparat bestand aus dem für die Lunge-Marchlewski'sche Methode ursprünglich angegebenen Entwickelungskolben mit Kühler und aufgeschliffener Capillare, der mittelst Kautschukdichtung mit einer Drechsel'schen Waschflasche mit Kali, zwei Natronkalkröhren, einer Drechselflasche mit Barytwasser, einem Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd im Verbrennungsofen, einer Drechselflasche mit Barytwasser für qualitative Proben, mit Glasperlen und concentrirter Schwefelsäure beschicktem U-Rohr, einem Chlorcalciumrohr und zwei Natronkalkröhren und der Luftpumpe verbunden ist. Die Versuche mit verschiedenen Eisensorten ergaben, dafs schon durch Behandlung mit Kupfersulfat, noch mehr aber durch Behandlung mit Chromschwefelsäure Verluste an Kohlenstoff eintreten, die den nach der Hempelschen Methode gleich, zuweilen noch geringer sind als diese. Namentlich sind die Verluste beim Auflösen in Kupfersulfat grofs durch die bei grofsen Mengen angewandter Substanz bedeutende Temperatursteigerung. Die Versuche nach der Lunge-Marchlewski'schen Methode aus dem Jahre 1891 und nach der Hempelschen, die zu Controlversuchen benutzt wurden, ergaben folgende Resultate: 1. Durch Auflösen in Kupfersulfat oder Kupferammonchlorid wurden die gleichen Resultate erzielt. 2. Beim Erwärmen mit Kupfersulfat darf die Zeit, ohne Verluste zu bewirken, nicht zu kurz sein, bei Roheisen nicht unter sechs Stunden. 3. Die Behandlung mit Chromschwefelsäure kann auf die Hälfte der Zeit reducirt werden, ohne dafs dadurch ein Nachtheil entsteht. 4. Bei Anwendung von etwas concentrirter Schwefelsäure darf die Menge der Flüssigkeit nicht vermindert werden, es kann jedoch bei der Concentration von 1,65 spec. Gew. die Säuremenge auf 100 ccm beschränkt werden, wodurch mehr Kochraum im Kolben bleibt und ein Uebersteigen des Kolbeninhalts vermieden wird. 5. Das Wasserstoffsuperoxyd kann zum Schlufs der Reaction nicht fortgelassen werden. 6. Im Allgemeinen giebt das von Lunge und Marchlewski angegebene Verfahren ebenso genaue Resultate wie das Hempel'sche, und ist bei genügender Genauigkeit wegen seiner schnelleren und bequemeren Ausführung

der wegen der vollständigeren Verbrennung der Gase etwas genaueren Methode nach Särnström und Ledebur vorzuziehen. *B.*

A. Ledebur. Neue Untersuchungen über die Bestimmungen von Kohlenstoff in Eisen [1]). — Kohlenstoffbestimmungen durch Verbrennung im Sauerstoffstrom werden ungenau, weil im Rückstande sich Graphit findet; auch die Methode der directen Verbrennung auf nassem Wege mit Chromsäuregemisch nach Jüptner zeigte Verluste im Resultat bis zu 20 Proc. Ebenso wenig genau ist das Verfahren von Lunge der Verbrennung des Kohlenstoffs nach vorheriger Ausscheidung mit Kupfersulfat durch nicht gemessene Kohlenwasserstoffe. Zerlegung des Eisens mit Kupferammoniumchlorid nach McCreath liefert zu hohe Resultate, weil das Reagens meist etwas organische Substanz enthält. Bessere Resultate liefert die Methode der Verbrennung in Chromschwefelsäure nach Särnström, bei welcher die Kohlenwasserstoffe durch glühendes Kupferoxyd oder in einem Platinhaarröhrchen verbrannt werden. Ferner die von Särnström verbesserte Lunge'sche Methode, nach welcher die Kohlenwasserstoffe aufgefangen und verbrannt werden. Auch die Zerlegung durch Chlor liefert gut stimmende Zahlen. Besonders empfiehlt Verfasser das Verfahren der Zersetzung mit Chromsäure in der von Särnström abgeänderten Form und giebt eine genaue Anleitung zu dessen Ausführung. Die in einem Lunge'schen mit vorgelegtem Kalischlangenrohr versehenen Kolben entwickelten Kohlenwasserstoffe werden in einem mit grobkörnigem Kupferoxyd beschickten 400 mm langen Verbrennungsrohr verbrannt und die Verbrennungsproducte mit Hülfe eines Aspirators durch ein gewogenes Schwefelsäureschlangenrohr, einen Kaliapparat mit Chlorcalciumröhrchen und Schwefelsäurekugelrohr geleitet. Das Kupferoxydrohr kann auch durch ein Platinhaarrohr ersetzt werden. Das Särnström'sche Verfahren der Zerlegung mit Kupfersulfat unterscheidet sich vom vorigen nur durch die Benutzung von Kupfer. Die entwickelten Gase bleiben eingeschlossen und werden durch Chromsäuregemisch wie oben verbrannt. Bei dem Chlorverfahren wird der Kohlenstoff erst auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt. Zur Bestimmung des Graphits wird mit Salpetersäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, der Graphit auf einem Asbestfilter gesammelt und wie oben verbrannt. Auch die colorimetrische Kohlenstoffprobe liefert brauchbare Resultate. Die Arbeit wird fortgesetzt. *B.*

---

[1]) Stahl und Eisen 14, 359—361.

Leopold Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles [1]). Die Kohlenstoffbestimmung. — Behandelt man gehärteten Stahl mit Schwefelsäure, die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt ist, so entweicht ein Theil des Kohlenstoffs als Kohlenwasserstoff, während der übrige im Rückstande verbleibt. A. Ledebur hat ersteren Härtungskohlenstoff, letzteren Carbidkohlenstoff bezeichnet. Die Umwandlung des Härtungskohlenstoffs in Carbidkohlenstoff vollzieht sich bei 660 bis 670° unter Wärme- und Lichterscheinung. Den Carbidkohlenstoff bestimmt man durch Auflösen von Stahlspänen (3 g) in 100 ccm Schwefelsäure (1:10) bei Luftabschlufs. Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Stahl sind zahlreiche Methoden in Anwendung. Am häufigsten wird die Abscheidung des Kohlenstoffs durch Kupferchlorid oder verschiedene neutrale Doppelsalze desselben bewirkt. Eine solche Doppelsalzlösung bereitet man am besten, indem man 1 kg Kupfervitriol mit 3/4 kg Kochsalz und 2 Liter Wasser kocht und die kochend heifse Lösung von dem sich ausscheidenden Natriumsulfat abgiefst. Vermeidet man beim Auflösen des Stahles in dieser Lösung jede Erwärmung, so liefert diese Art der Abscheidung vollständig verläfsliche Resultate. Schlechte Resultate liefert die Methode von Weyl, das Eisen mit Hülfe des elektrischen Stromes aufzulösen. Zum Schlufs erwähnt Verfasser noch die verschiedenen Vorschläge, die gemacht worden sind, um das Eisen im Sauerstoffstrome direct zu verbrennen, sowie die colorimetrischen Kohlenstoffbestimmungsmethoden. Die ersteren sind wegen der zu hohen Hitzegrade, die zur directen Verbrennung nöthig sind, aufser Gebrauch gekommen, während colorimetrische Methoden selbstverständlich eine vorhergehende gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs in dem zum Vergleiche dienenden Normalstahle voraussetzen. *Tr.*

Hempel. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisencarbureten [2]). — Verfasser kritisirt in der Preisschrift (Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fl. 1893, S. 460) die von ihm untersuchten Methoden. Besonders empfohlen werden folgende: 1. Berzelius'sche Methode, modificirt von Pearse und Creath: Zersetzung des Eisens mittelst Kupferchloridchlorammon, Verbrennen des Kohlenstoffs elementar oder mit Chromschwefelsäure. Resultate befriedigend. 2. Weyl: Eisen wird mittelst eines schwachen galvanischen Stromes gelöst und der Rückstand verbrannt. Resultate befriedigend.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **42**, 241—243. — [2]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **53**, 244.

3. Särnström: Das Eisen wird in Chromschwefelsäure gelöst und werden die Gase in einem Elementarrohre verbrannt. Ganz genaue Resultate. 4. Wöhler: Das Eisen wird im Chlorstrome verflüchtigt und der Rückstand verbrannt. Sehr gute Resultate. Die Methoden von Berzelius (Verbrennen im Sauerstoff), Regnault (Verbrennen mit chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium) und Kudernatsch (Verbrennen mit CuO im Sauerstoffstrome) verlangen eine genaue Zertheilung des Eisens, geben aber befriedigende Resultate. Als beste Methoden werden die von Berzelius-Pearse-Creath, diejenige von Weyl, von Wöhler und die vom Verfasser selbst ausgearbeitete Methode empfohlen. Letztere besteht darin, dafs das Eisen bei Anwesenheit von metallischem Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser im luftverdünnten Raume gelöst wird. Man mifst dann das entwickelte Gasgemisch von Luft, Sauerstoff und Kohlensäure und bestimmt letztere durch Absorption mittelst Natronlauge. *Tr.*

Walter G. M'Millan. Zwei neue Colorimeter zur Kohlenstoffbestimmung [1]). — Der erste Apparat besteht aus zwei unten geschlossenen Glasröhren mit einer Gradeintheilung, die so angebracht ist, dafs der Theilstrich 0 mit der oberen Fläche eines undurchsichtigen weifsen Glasstöpsels, der in die Röhren eingesenkt wird, abschliefst. Der weifse Glasstöpsel ersetzt die weifse Scheibe der Apparate von Stead [2]) und von Ridsdale [3]). Die eine dieser Röhren ist durch ein seitliches Ansatzstück am unteren Ende mit einem weiteren Glasrohr parallel zum ersteren verbunden, in welchem ein Glaskolben, mit einer Γ-förmigen Führungsstange auf und ab bewegt und durch eine Schraube festgehalten werden kann. Um eine Probe auszuführen, werden je 0,01 g des Normalstahls und des zu prüfenden Materials in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. aufgelöst und auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt. Man spült dann das Doppelrohr mit der Normalflüssigkeit, das andere mit der Probeflüssigkeit aus und senkt die Glasstopfen hinab; dann füllt man das Doppelrohr mit der Normalflüssigkeit, das andere mit der Probe, stellt den Apparat in ein gleichmäfsiges Licht und drückt vermittelst des Kolbens so viel von der Normalflüssigkeit aus dem weiteren Rohr in das engere, dafs der Farbenton, von oben gesehen, in beiden Röhren der gleiche ist. Der Kolben wird in der betreffenden

[1]) Stahl und Eisen **14**, 1073—1075. — [2]) Daselbst **9**, 540. — [3]) Daselbst **11**, 769.

Stellung durch die Schraube gehalten. Alsdann wird abgelesen. Der zweite Apparat besteht aus zwei einseitig geschlossenen Glasröhren, die oben beckenförmig erweitert sind. In diese werden engere Röhren eingeführt, die nach oben zu erweitert sind. In die äufseren Röhren kommt eine gefärbte Flüssigkeit, in die inneren Wasser, das an der Verjüngungsstelle der Röhre durch ein Deckglas abgeschlossen ist. Die Röhren sind so bemessen, dafs, wenn die Böden der concentrischen Röhren sich berühren, das Gesichtsfeld farblos ist. In die inneren Röhren ist ein beiderseits offener Cylinder eingehängt, um das Gesichtsfeld abzugrenzen. Zwischen den mit Wasser beschickten Röhren befindet sich eine Scala, vor welcher die an den Röhren angebrachten Zeiger sich bewegen. Der untere Theil des Apparates ist zur Beseitigung fremden Lichtes in einen schwarzen Kasten eingesetzt. Die Beleuchtung erfolgt durch einen Spalt im Boden des Kastens vermittelst eines Reflectors. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in die beiden äufseren Röhren die Normalflüssigkeit und die Probe und stellt bei Farblosigkeit die Zeiger auf den Nullpunkt der Scala ein. Man stellt nun durch Heben der inneren Röhre die Normalflüssigkeit auf einen passenden Farbenton ein und bringt die Probe auf denselben Ton. Die abgelesenen Zeigerstände geben alle zur Berechnung nothwendigen Zahlen. *B.*

Frank L. Crobaugh. Versuche über die Bestimmung des Graphits im Roheisen [1]). — Um in Gufseisen den Graphit zu bestimmen, wurde der in der Lösung des Gufseisens in Salpetersäure suspendirte Graphit auf einem doppelten Filter gesammelt, von dem das innere nach dem Trocknen bei 100° tarirt war. Die Gewichtszunahme des inneren Filters giebt dann das Gewicht des Graphits oder von Graphit und Verunreinigungen (hauptsächlich Kieselsäure). Verbrennt man nun das Filter und zieht das Gewicht des Rückstandes von der Gewichtszunahme des inneren Filters ab, so giebt die Differenz den Graphit an. Enthielten die Proben Gufseisen gröfsere Mengen Kieselsäure, so verwendete Verfasser zum Lösen anstatt Salpetersäure eine Mischung von Salpetersäure und Flufssäure, erhitzte die Lösung dann einige Minuten stark und konnte dann nach dem Veraschen des Filters keine Kieselsäure nachweisen. Zum Auswaschen der Kohlenstoffverbindungen kann man den Graphit ebenso gut mit Ammoniak als mit Aetheralkohol behandeln. *Tr.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 104—108.

Analyse titanreicher Eisenerze[1]). — Scheidet man die Titansäure, wenn man Eisen mittelst Permanganatlösung titrimetrisch bestimmen will, nicht vor dem Titriren ab, so erhält man ein zu hohes Resultat. Auch für die Phosphorsäurebestimmung ist Titansäure nachtheilig. Um diese, sowie auch noch andere Fehlerquellen zu vermeiden, wird für die Bestimmung von Eisen, Phosphor und Titan in titanreichen, phosphorarmen Erzen folgendes Verfahren empfohlen: Das in einem trockenen Wasserstoffstrome reducirte Erz behandelt man mit schwacher Salzsäure [10 ccm HCl (1,12) in 200 ccm H_2O], wodurch Titansäure ungelöst bleibt. Der nicht gelöste Rückstand wird alsdann mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser ausgekocht. Hierbei gehen Kieselsäure, Phosphorsäure und die meiste Thonerde in Lösung, während saures Natriumtitanat, Eisenoxyd u. s. w. ungelöst bleiben. Das in Wasser Ungelöste wird mit rauchender Salzsäure behandelt, wobei das Natriumtitanat zersetzt und das Eisenoxyd gelöst wird. Giebt man jetzt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, so läfst sich die Lösung beliebig verdünnen, ohne milchig zu werden. Fügt man alsdann thonerdefreie Weinsäure, Ammoniak und Schwefelammon zur Lösung, so fallen Titansäure und Thonerde frei von Eisen aus. Ist die Menge des unreducirten Eisens jedoch sehr grofs, so löst man die Fällung nochmals und fällt nach Zusatz von Weinsäure mit Ammoniak und Schwefelammon. Das Filtrat der Schwefelmetalle säuert man an, dunstet nach der S-Abscheidung zur Trockne, verglüht die Ammonsalze und die Weinsäure und behandelt den Glührückstand mit wenig Schwefelsäure und Wasser; versetzt die trübe Lösung mit Ammoniak und filtrirt den ausgeschiedenen flockigen Niederschlag. Letzterer wird hierauf mit Soda geschmolzen, die Schmelze, wie oben, erst mit Wasser behandelt, dann mit Salz- und Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nachdem sie nahezu neutralisirt ist, mit wenig Natriumacetat und so viel Eisessig versetzt, dafs die Lösung etwa 10 Volumproc. Essigsäure enthält. Kocht man jetzt, so wird reines Titansäurehydrat als flockiger Niederschlag abgeschieden. Um *Phosphor* zu bestimmen, wird das Erz mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Titansäure bleibt hierbei ungelöst, Natriumphosphat geht in Lösung und läfst sich in dieser der Phosphor in der üblichen Weise bestimmen. Zum Nachweis von Titansäure in saurer Lösung eignet sich sehr

---

[1]) Teknisk Tidskrift 1893, S. 97; Ref.: Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 244—245.

gut Wasserstoffsuperoxyd; man erhält damit eine schöne orangegelbe Färbung. *Tr.*

Charles Baskerville. Trennung des Titans vom Eisen [1]. — Man verwendet besser zur Trennung der beiden Metalle statt der vorgeschlagenen Sulfatlösung eine neutralisirte Lösung der Chloride der beiden Metalle von nicht zu grofser Verdünnung und kocht mit einem Ueberschufs von schwefliger Säure, wodurch der Titanniederschlag vollständig eisenfrei erhalten wird. *Tr.*

N. M'Culloch. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung von Kalk und Magnesia in Eisenerzen u. s. w. [2]. — Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des in einer Eisenlösung durch Ammoniak oder Ammonacetat hervorgebrachten Niederschlages, beim Erhitzen mit der Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäfs auf 170 bis 180° vollständig sein Hydratwasser zu verlieren, um viel compacter zu werden. Da aber die Gegenwart ganz geringer Mengen von Thonerde auch bei 210° noch die Dehydration verhindert, so ist es nothwendig, dieselbe vorher zur Abscheidung zu bringen. Beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure bleibt Aluminiumsilicat neben Kieselsäure ungelöst zurück und wird durch Flufssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, dann die Gesammtmenge der Thonerde bis zur beginnenden Fällung des Eisens mit Soda ausgefällt. Der Niederschlag wird gewogen, dann mit Pottasche und Soda geschmolzen, mit Salzsäure behandelt, die Phosphorsäure bestimmt, das Eisenoxyd durch Zinnchlorür titrimetrisch und die vorhandene Titansäure mit Wasserstoffsuperoxyd colorimetrisch festgestellt. Das von der Thonerdefällung restirende Filtrat, welches die Hauptmenge des Eisens enthält, wird stark eingedampft, mit etwas Salpetersäure oxydirt und gefällt durch einen geringen Ueberschufs von Ammoniak in einem Glasgefäfse, das in den zur Dehydration dienenden Autoclaven pafst. Es wird dann über einem Brenner auf 160 bis 170° erhitzt und man erhält so einen Niederschlag, der aufser dem Eisen noch das Mangan enthält. Fällt man mit Ammonacetat, so ist der Niederschlag manganfrei. Im Filtrat befinden sich Kalk und Magnesia, die wie gewöhnlich bestimmt werden. *B.*

L. L. de Koninck. Silicium- und Aluminiumbestimmung [3]. — Zur genauen Bestimmung von Silicium und Aluminium wird das Eisen in Salpetersäure oder Königswasser gelöst, bei Gegen-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 427—428. — [2]) Journ. of the West of Scotland Iron and Steel Instit. 1893, S. 86; Stahl und Eisen **14**, 82—83. — [3]) Rev. univ. des Mines 1893, S. 406; Stahl und Eisen **14**, 138.

wart von Mangan mit Ammoniak resp. Ammoncarbonat, oder sonst mit Ammonacetat gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und geglüht. Der Rückstand in einem Platinschiffchen im Salzsäurestrom erhitzt, verliert das Eisen in Form des flüchtigen Chlorürs, während Kieselsäure und Thonerde zurückbleiben, deren Trennung mit Hülfe von Flufssäure bewerkstelligt wird. Bei Gegenwart von Titan und Chrom befinden sich diese bei der Kieselsäure und Thonerde. *B.*

Nickel, Kobalt. — Th. Fleitmann. Ueber die quantitative Bestimmung der gewöhnlichsten Beimischungen des im Handel vorkommenden Reinnickels oder Walznickels[1]). — Die gewöhnlichsten Unreinigkeiten, die sich im nutzbaren Nickel, sofern dasselbe mit Magnesiumzusatz hergestellt worden ist, befinden, sind Eisen, Kupfer, Kobalt und geringe Mengen Zink, Bestandtheile, die dem Rohnickel entstammen. Ist das Nickel nach anderen Verfahren gereinigt, so kann es auch noch Mangan enthalten. Zur quantitativen Bestimmung dieser Bestandtheile verfährt Verfasser in folgender Weise. Nickel (5 g mindestens) wird in Salpetersalzsäure gelöst und der Salpetersäureüberschufs durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure verjagt. Ist Kieselsäure oder Kohlenstoff vorhanden, so kann man dieselben nach dem Filtriren der Lösung ermitteln. Durch vorsichtiges allmähliches Zusetzen von genügend verdünntem Natriumcarbonat kann man die geringe Menge des Eisens abscheiden, ohne dafs eine wägbare Menge von Kupferoxyd oder Nickeloxydul mitfällt. Man filtrirt den Eisenniederschlag, löst ihn in Salzsäure und fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak. Um Kupfer auszufällen, fügt man zum Filtrat vom ersten Eisenniederschlage einen Tropfen Salzsäure und fällt durch ganz vorsichtigen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dasselbe aus, ohne jedoch Zink und Nickel zu fällen. Man schlägt jetzt aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zink nieder, das nach dem Lösen in Salzsäure mit kohlensaurem Natrium wieder gefällt wird. Aus dem Filtrat wird jetzt aller überschüssiger Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und zur Bestimmung des Mangans und Kobalts zu der auf 60 bis 80° erwärmten Lösung eine solche von schwach alkalischem unterchlorigsauren Natron zugefügt. Die gemischten Oxyde werden dann in Salzsäure gelöst, die Chloride in Acetate übergeführt und aus der Acetatlösung Kobalt und Nickel gemeinsam als Sulfide gefällt, die man dann weiter in bekannter Weise trennt. Im

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 335—338.

Filtrat von den genannten Schwefelmetallen kann man das Mangan direct mit kohlensaurem Natrium fällen. Diese Methode, welche Verfasser schon zehn Jahre benutzt, liefert gute Resultate, doch darf nie Ammoniak zum Neutralisiren benutzt werden, da solches für die Fällung der Hyperoxyde nachtheilig ist. *Tr.*

J. F. Sleeper. Die Bestimmung von Nickel[1]). — Verfasser beschreibt sehr ausführlich die Analyse von nickelhaltigen Erzen bezw. Nickelverbindungen. Da es nicht möglich ist, alle die vielen Einzelheiten, die Verfasser bei der Nickelbestimmung berücksichtigt hat, hier wiederzugeben, so mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Erwähnt sei nur, dafs schliefslich die Bestimmung des Nickels nach Trennung von den anderen Metallen auf elektrolytischem Wege ausgeführt wird. Für diese elektrolytische Methode darf schwefelsaures Ammon nicht in zu grofser Menge vorhanden, Ammoniak mufs immer im Ueberschufs anwesend sein, ferner dürfen die Elektroden nicht weniger als $^1/_8$ und nicht mehr als $^3/_{16}$ Zoll vom Gefäfsboden entfernt und mufs die Lösung, die zur Elektrolyse dient, frei von Eisen und Aluminium sein. *Tr.*

F. W. Schmidt. Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels vermittelst ammoniakalischen Quecksilbercyanids[2]). — Für diese Methode, die schon früher (Dieser JB., S. 2386) beschrieben ist, war eine praktisch leicht durchführbare Methode zur quantitativen Abscheidung von Schwefelnickel nöthig. Dies erreicht Verfasser, indem er die reichlich Ammoniumnitrat enthaltende Nickelsalzlösung mit so viel Ammoniak versetzte, dafs die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Farbe zeigte, und hierauf zu der siedenden Flüssigkeit überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser fügte. Durch Aufkochen erhält man das Schwefelnickel als leicht filtrirbaren Niederschlag, der nach dem Filtriren und Auswaschen mit ammoniumnitrathaltigem Schwefelwasserstoffwasser mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid eingedampft und dann durch Verglühen in Nickeloxydul verwandelt wird. Zum Schlufs erwähnt Verfasser noch, dafs ammoniakalisches Quecksilbercyanid sich auch mit natürlich vorkommenden Sulfiden, z. B. Kupferkies, beim Eindampfen in analoger Weise wie Schwefelnickel umsetzt. *Tr.*

Felix Oettel. Ueber die elektrolytische Bestimmung von Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Chloridlösung[3]). — Entgegen der herrschenden Anschauung zeigt Verfasser, dafs sich

---

[1]) Chem. News 69, 15—17. — [2]) Ber. 27, 1624—1627. — [3]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, S. 192—196.

mit einer ammoniakalischen Nickelchloridlösung die elektrolytische Abscheidung des Nickels sehr gut und rasch ausführen läfst. Die Abscheidung kleiner Nickelmengen bildet im Allgemeinen keine Schwierigkeiten, schwieriger ist es jedoch, Mengen von 1 g oder mehr in schöner dichter Form zur Abscheidung zu bringen. Als vortheilhafteste Elektrodenform zur Abscheidung von Nickel und Kobalt empfiehlt Verfasser ein ebenes Platinblech, das in der Mitte eines Becherglases hängt und dem man von beiden Seiten je einen schraubenförmig gewundenen Platindraht gegenüberstellt. Die beiden Drähte können leicht mittelst Gold zu einer Gabel verlöthet werden, doch mufs diese Löthung immer aufserhalb der Flüssigkeit bleiben. Mittelst dieser Elektrodenart läfst sich leicht die günstigste Stromdichte einstellen. Um das Ende der Abscheidung bei der Elektrolyse zu erkennen, kann man, wenn das Volumen 50 bis 100 ccm beträgt, mit Schwefelammon auf Nickel prüfen, in gröfseren Flüssigkeitsmengen prüft man mittelst sulfokohlensauren Ammons. Weitere Versuche zeigen nun, dafs die Nickellösung stark ammoniakalisch sein mufs, mindestens 10 Volumproc. freies Ammoniak (0,92) enthalten mufs, da sich sonst auf der Spirale schwarzes Nickeloxyd abscheidet. Die Menge des anwesenden Chlorammons ist von keinem wesentlichen Einflufs, doch mufs mindestens so viel vorhanden sein, als zur Bildung des Doppelsalzes nöthig ist. Eine genügende Menge Ammoniak vorausgesetzt, kann die Stromdichte zwischen 0,2 und 0,4 Amp. pro 100 qcm schwanken. Eine Concentrationsgrenze für die Lösung giebt es nicht. Entsprechende Versuche mit Kobalt lehren, dafs dieses Metall sich bei Weitem nicht so leicht in schöner metallischer Form abscheidet wie das Nickel; man erhält sehr oft Niederschläge von schwarzer unansehnlicher Farbe. Die besten Resultate erhält man, wenn $D_{100} = -0{,}4 - 0{,}5\,A$. Die Chlorammonmenge mufs mindestens das Vierfache von Kobalt betragen; von wesentlichem Einflufs ist der Gehalt an freiem Ammoniak. Metallisch blank werden die Niederschläge, wenn die Lösung ein Fünftel des Volumens freies Ammoniak (0,92) enthält. Bei mäfsigem Ammoniakgehalt dürfen 100 ccm Flüssigkeit nicht mehr als 0,25 g Kobalt enthalten. *Tr.*

E. D. Campbell. Bestimmung von Nickel in Nickelstahl[1]. — Da die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Nickels in Nickelstahl mancherlei zu wünschen übrig lassen, so hat Verfasser zu diesem Zwecke eine neue Methode ausgearbeitet. Das Eisen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 96—102.

wird aus stark essigsaurer Lösung als Ferriphosphat in der Kälte gefällt. Diese Fällung, die nur geringe Mengen Kupfer einschliefst, ist vollkommen frei von Nickel. Das Kupfer wird von Mangan und Nickel in salzsaurer Lösung mittelst granulirten Bleis getrennt. Mangan und Blei, welche das Kupfer ersetzen, werden von Nickel mittelst einer kalten ammoniakalischen Lösung von Natriumphosphat getrennt. Das Nickel bestimmt man im ammoniakalischen Filtrat vom Mangan- und Bleiphosphat durch Titration mit Normal-Cyankalium, oder indem man es elektrolytisch niederschlägt. Ist Nickel von Kobalt begleitet, so erhält man beide Metalle zusammen und trennt sie dann nach den bekannten Methoden. Bei der volumetrischen Methode dient als Indicator Ferrocyankupfer, welches bei Cyankaliumüberschufs von Purpurroth nach hell Strohgelb umschlägt. Durch zahlreiche an Nickelstahl ausgeführte Analysen zeigte sich, dafs man Nickel nach der volumetrischen Methode bis auf 0,3 bis 0,5 mg ermitteln kann. *Tr.*

Joseph Westesson. Notizen über die Bestimmung von Nickel in Stahl[1]). — Verfasser schlägt folgendes Verfahren zur Bestimmung des Nickels in Nickelstahl vor: 1 g Substanz wird in 20 ccm Schwefelsäure (1,16) gelöst, die Lösung einige Zeit gekocht, hierauf mit 5 ccm schwacher Salpetersäure in kleinen Antheilen versetzt und die Lösung so weit eingedampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten giebt man Wasser zu und erhitzt, bis die Flüssigkeit klar ist, neutralisirt mit Soda nahezu, verdünnt mit Wasser auf 375 bis 400 ccm, fällt mit Natriumacetat, filtrirt und verdampft das Filtrat über kleiner Flamme. Den Eisenniederschlag löst man wieder und wiederholt die Fällung zweimal, dafür sorgend, dafs man nicht mehr als 400 ccm Flüssigkeit jedesmal hat, und fügt die Filtrate zu dem ersten. Die vereinigten Filtrate, bis auf 400 ccm abgedunstet, werden mit 10 ccm Ammoniak einige Minuten erhitzt, man filtrirt den Manganniederschlag ab und elektrolysirt das Filtrat. Zur Elektrolyse benutzt man sieben bis acht Grove-Elemente. Wird Mangan heifs gefällt, so soll etwas Nickel mit niedergerissen werden, jedoch nicht mehr als 1 bis 1$^1/_2$ Proc. des Nickelgehaltes im Nickelstahl. Eine Probe, die, nach dem alten Verfahren analysirt, 3,50 Proc. Nickel ergab, lieferte nach dieser Methode 3,42 bis 3,48 Proc. Zur Analyse sind im Ganzen ungefähr acht Stunden Zeit nöthig. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 110—112.

Knieder. Colorimetrische Kobaltbestimmung zur schnellen Untersuchung von Kobalterzen[1]). — Um die zu untersuchenden Erze zu lösen, wurden 25 g der pulverisirten Substanz mit so viel Salzsäure versetzt, dafs die Masse davon bedeckt ist, nach beendeter Reaction verdünnt man mit Wasser auf circa $^3/_4$ Liter, erwärmt auf 40 bis 50°, neutralisirt mit Kreide, füllt auf 1 Liter auf und filtrirt dann 200 ccm durch ein trockenes Filter zur colorimetrischen Prüfung. Als Vergleichstypen wählt Verfasser Flaschen, die mit 200 ccm Wasser und 0,1 bis 2,0 g $CoCl_2 . 6H_2O$ gefüllt sind. Man vergleicht dann einfach, indem man die Flaschen auf eine weifse Unterlage stellt, den röthlichen Farbenton der zu prüfenden Lösung mit demjenigen der Typenflaschen. In derjenigen Flasche, deren Farbenton mit dem der Lösung übereinstimmt, ist dann die Menge Kobalt enthalten, die mit dem Gehalte des untersuchten Erzes übereinstimmt. Schwefelkobalt und Kobaltsuperoxyd, die nur schwierig von Salzsäure angegriffen werden, löst man besser in Königswasser und beseitigt dann die Salpetersäure. Enthalten die Erze Eisen und Kupfer, so können die Salze derselben eine starke Färbung verursachen. In solchen Fällen behandelt man die Erzlösung mit schwefliger Säure. Ist Nickel in dem Erze zugegen, so läfst sich dieses Verfahren nicht anwenden. *Tr.*

G. Vortmann. Trennung von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse[2]). — Eine leichte und sichere Trennung von Nickel und Kobalt bewirkt man durch Elektrolyse ihrer neutralen, mit schwefelsaurem Alkali oder Erdalkali versetzten Sulfatlösungen mit oder ohne Zusatz von Chloriden dadurch, dafs die Stromrichtung von Zeit zu Zeit umgekehrt wird, wodurch das an der Kathode abgeschiedene Kobalthydroxydul zu Kobalthydroxyd oxydirt wird, während das gleichfalls abgeschiedene Nickelhydroxydul wieder in Lösung geht. *Op.*

E. Sack. Trennung des Kobalts und Nickels von Eisen, Mangan und Thonerde[3]). — Wenn die Nickel und Kobalt enthaltende Lauge thonerde- und manganhaltig ist, so wird sie mit Bleisuperoxyd versetzt, wodurch in der Kälte sämmtliche Mangan- und Thonerde ausgefällt wird. Enthalten die Nickel- und Kobaltlaugen Eisen, so werden sie mit Mangansuperoxydhydrat versetzt, wodurch das Eisen vollständig ausgeschieden wird. Enthalten die Laugen Thonerde, Mangan und Eisen, so werden sie in der Kälte

[1]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 53, 243—244. — [2]) D. R.-P. Nr. 78236. — [3]) D. R.-P. Nr. 72579.

mit Bleisuperoxyd und Mangansuperoxydhydrat behandelt, wodurch eine vollständige Ausfällung der Thonerde, des Mangans und Eisens erzielt wird. *Op.*

Mangan, Chrom, Wolfram. — E. H. Saniter. Uebersicht über einige übliche Methoden der Bestimmung von Mangan in Mineralien und Metallen [1]). — Verfasser hat verschiedene Methoden zur Bestimmung des Mangans mit einander verglichen, nämlich 1. die Methode, bei der das Mangan als Mn_3O_4 zur Wägung kommt; 2. eine Modification dieser Methode, bei der das Mangan erst als Sulfid gefällt und dann durch Calcination in Mn_3O_4 verwandelt wird; 3. die Pyrophosphatmethode; 4. Volhard's volumetrisches Verfahren und 5. die volumetrische Methode von Pattinson. Die zweite Methode ist besser als die erste; die Pyrophosphatmethode ist genau, wenn die Lösung frei von anderen Metallen war, doch ist sie in Folge der vielen Operationen sehr langsam. Die volumetrischen Methoden von Pattinson und Volhard geben zuweilen etwas niedrige Resultate. Stellt man jedoch sorgfältig auf Manganoxyd von bekannter Zusammensetzung ein, so sind sie genau und rascher als die gravimetrischen Methoden. *Tr.*

Carl Ullmann. Apparat zur Braunsteinbestimmung nach der Bunsen'schen Methode [2]). — Verfasser beschreibt einen von der Firma Dr. Rob. Muencke-Berlin ausgeführten Apparat, der einem Glaskühler ähnlich ist, dessen Inhalt durch eine pipettenartige Erweiterung vergröfsert und an dessen Ende oben ein Glashahn mit Aufsatztrichter angebracht ist. Man bedient sich, wie es bei der Bunsen'schen Methode üblich ist, eines Entwickelungskolbens und läfst das Gasentbindungsrohr in ein mit Jodkaliumlösung beschicktes Becherglas eintreten, indem man über die Austrittsöffnung des Gasentbindungsrohres den mit Jodkaliumlösung vollständig gefüllten Apparat aufbaut. Am Verfahren selbst ist nichts Neues, nur der Apparat und die Art des Aufsammelns des Chlors ist neu. Die Einzelheiten lassen sich ohne Abbildung schwer beschreiben, es sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen. *Tr.*

A. Carnot. Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds zur gewichtsanalytischen und mafsanalytischen Bestimmung von Chrom und Mangan [3]). — Verfasser benutzt zur Bestimmung des Chroms die bekannte Reaction, die beim Versetzen einer sauren Lösung

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 112—116. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 487. — [3]) Ann. d. Min. [9] **6**, 550—583.

von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Unter vorübergehender Blaufärbung, die auf der Bildung von Perchromsäure beruht, wird dann die Chromsäure zu dem Chromsalz reducirt. Hat man demnach eine auf eine bekannte Menge Chromat eingestellte Wasserstoffsuperoxydlösung, so kann man damit Chromsäurelösung titriren, indem man den Moment beobachtet, wo der einfallende Tropfen keine Bläuung mehr hervorruft. Damit diese Blaufärbung gut sichtbar ist, empfiehlt es sich, nicht zu concentrirte Chromsäurelösungen zu verwenden, da sonst die dunkelgrüne Färbung des Reductionsproductes störend wirkt. Bemerkenswerth ist es, dafs wir es hier mit einer Reaction zu thun haben, wo die zu titrirende Flüssigkeit selbst als Indicator wirkt. Umgekehrt gelingt es, das aus ammoniakalischer Lösung gefällte Chromhydroxyd durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Chromsäure zu oxydiren. Säuert man dann nach vorgehender Verjagung des Wasserstoffsuperoxyds an, so kann man wiederum den Chromgehalt titrimetrisch bestimmen. Durch die Methode ist es demnach möglich, eine Chromiverbindung neben einem Chromat zu bestimmen. Es wird zunächst die ursprüngliche Menge Chromat titrirt, dann das Gesammtchrom zu Chromsäure oxydirt und wiederum titrirt, der Unterschied erlaubt dann, die vorhandene Menge der Chromiverbindung zu bestimmen. — Analog werden die höheren Oxyde des Mangans in saurer Lösung bis zum Manganoxydul reducirt unter Entwickelung von Sauerstoff. Diesen Sauerstoff fängt dann der Verfasser auf und bestimmt so den nutzbaren Sauerstoff der Mangansuperoxyde. Dann beschäftigt sich der Verfasser noch mit der Frage, unter welchen Bedingungen man Manganoxyde bestimmter Zusammensetzung erhalten kann. Bekannt ist die Bildung von Mn_3O_4 durch andauerndes Glühen. Durch Abdampfen mit Salpetersäure und gemäfsigtes Glühen wird ein schwarzer Rückstand erhalten, dessen Zusammensetzung jedoch nicht constant ist, sondern mehr oder minder von der Formel MnO_2 abweicht. Dagegen erhält man beim Abdampfen mit Salpetersäure und Kaliumchlorat einen Niederschlag, der der Formel MnO_2 entspricht. Fällt man das Mangan aus ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so besitzt der Niederschlag die constante Zusammensetzung Mn_6O_{11}. — Derselbe Niederschlag entsteht mit fixen Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd, ebenso bei Ersatz von letzterem durch Brom. Ammoniaksalze stören insofern die Reaction, als sie einen gröfseren Ueberschufs an Wasserstoffsuperoxyd nöthig machen. In Ammoniak oder Ammonsalzen lösliche Metallsalze stören, wofern sie nicht in

zu grofser Menge vorhanden sind, nicht. Bei Vorhandensein gröfserer Menge wird die Fällung mehrfach wiederholt. Bei Gegenwart von Eisen wird zunächst das Mangan unter Zusatz von Oxalsäure mit Permanganat titrirt und mit letzterem nach voraufgegangener Reduction auch das Eisen. *Mr.*

R. B. Riggs. Die quantitative Trennung des Chroms von Eisen und Aluminium [1]). — Die Trennung bewerkstelligt Verfasser, indem er in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Man digerirt ein Gemisch der Hydroxyde oder der basischen Acetate dieser drei Metalle mit Wasserstoffsuperoxyd, Natronlauge und Wasser so lange, bis die Gasentwickelung aufhört, trennt dann den Eisenniederschlag durch Filtriren, säuert das Filtrat schwach mit Essigsäure an und fällt die Thonerde mit Ammoniak. Bei geringen Mengen ist lang anhaltendes Kochen und Concentration der Lösung nöthig. Man filtrirt von der Thonerde ab und benutzt das Filtrat zur Chrombestimmung, indem man es schwach ansäuert und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wodurch die bekannte charakteristische Blaufärbung entsteht.. *Tr.*

Fr. Hundeshagen. Acidimetrische Bestimmung der Wolframsäure [2]). — Bei der Methode des Verfassers läuft die Bestimmung der Wolframsäure darauf hinaus, dafs die Säure mit Alkali in Lösung geht und man zur vollständigen Lösung genau die theoretische Menge Alkali gebraucht. Der Neutralisationspunkt wird mit Phenolphtaleïn bestimmt. Die aus dem Erz oder Metall abgeschiedene Wolframsäure wird mit 5 bis 10 g Kalinitratlösung neutral gewaschen und dann in der Siedehitze mit Natronlauge bis zur dauernden Rothfärbung von Phenolphtaleïn versetzt. Wesentlich ist bei diesem Verfahren, dafs dabei die umständliche Trennung von Kieselsäure, Gangart u. s. w. umgangen wird. *Mr.*

Zink, Cadmium. — G. Vortmann. Ueber die elektrolytische Trennung des Eisens und Kobalts vom Zink [3]). — In einer früheren Abhandlung [4]) zeigte Verfasser, dafs Zink, Eisen und Kobalt durch Elektrolyse ihrer mit Alkalitartrat und überschüssiger Natronlauge versetzten Lösungen quantitativ bestimmt und auch von Nickel getrennt werden können. Statt der damals benutzten zwei Accumulatorcellen wendet man besser nur eine an; es wird dann unnöthig, das zuerst gefällte Eisen, um es zinkfrei zu erhalten, nochmals zu lösen und wieder zu fällen. Die Trennung des Eisens vom Zink wird in einer Silberschale vorgenommen mit einer Strom-

[1]) Sill. Am. J. 48, 409—411. — [2]) Chemikerzeit. 18, 547. — [3]) Chem. Centr. 65, I, 877 (Ref.). — [4]) JB. f. 1893, S. 2133.

stärke von 0,07 bis 0,1 Amp. Hat sich das Eisen zum gröfsten Theile abgeschieden, so kann die Ausfällung durch Erwärmen auf 50 bis 60° unterstützt werden. Man arbeitet am besten mit mehreren gewogenen Schalen und setzt die Elektrolyse unter zeitweisem Umgiefsen der Flüssigkeit in eine neue Schale fest, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Noch bequemer benutzt man von vornherein eine halbkugelförmige Glas- oder Porcellanschale, wobei als Anode eine Platinscheibe von 5 cm Durchmesser, als Kathode eine solche von Platin, Silber oder versilbertem Kupferblech dient, welche von Zeit zu Zeit gegen eine neue gewogene Kathode ausgewechselt wird, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Das Zink wird, nach Entfernung des Eisens, mit etwa 4 Volt Spannung abgeschieden. — Auch die Fällung des Kobalts geht bei Anwendung von höchstens 2 Volt besser als bei 4 Volt vor sich; Zusatz von Jodkalium ist nothwendig, um die Abscheidung von Kobaltoxyd in der Anode zu vermindern. Die Flüssigkeit mufs während der Dauer der Abscheidung des Kobalts erwärmt worden. *Cr.*

P. Jannasch u. E. Rose. Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd [1]). — Die *Trennung von Wismuth und Zink* wird ausgeführt, indem die salpetersaure Lösung beider Metalle in eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung hineingegossen wird; der dadurch entstandene fahlgelbe, flockige Niederschlag von Wismuthsuperoxyd wird auf einem Filter gesammelt; nach vorsichtiger Veraschung des Filters wird das Wismuth als Wismuthoxyd gewogen. Das ammoniakalische, zinkhaltige Filtrat wird eingedampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze vorsichtig geglüht, dann in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und wie gewöhnlich mit Natriumcarbonat gefällt. — Die *Trennung von Wismuth und Nickel* wird in derselben Weise ausgeführt. Die Anwendung von Ammoniumpersulfat anstatt des Wasserstoffsuperoxyds bei diesen Trennungen bot keinerlei Vortheile, aber mancherlei Nachtheile dar. *Cr.*

F. Meyer. Verfahren und Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubes [2]). — Von den für die Werthbestimmung des Zinkstaubes empfohlenen Methoden giebt diejenige von R. Fresenius [3]) in jeder Hinsicht befriedigende Resultate; ihre Durchführung erfordert aber ungetheilte Aufmerksamkeit und die

[1]) Ber. 27, 2227—2231. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 231—232. — [3]) JB. f. 1878, S. 1064.

Vorbereitungen erheischen grofsen Aufwand an Zeit. Verfasser construirte daher einen Apparat, welcher es ermöglicht, den aus verdünnter Schwefelsäure durch das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink entwickelten Wasserstoff unter Atmosphärendruck zu messen und daraus den Gehalt an metallischem Zink zu berechnen. Der Apparat ist in der Originalabhandlung gezeichnet und seine Anwendung näher beschrieben; die Beleganalysen zeigen gute Uebereinstimmung. Enthält der Zinkstaub Spuren metallischen Eisens, so sind diese vor dem Einwiegen mit dem Magneten zu entfernen, wenn man es nicht vorzieht, das Reductionsvermögen, durch die Anzahl Cubikmillimeter Wasserstoff gemessen, bei 0° und 760 mm auszudrücken, welche 1 g Zinkstaub aus verdünnten Säuren zu entwickeln vermag; diese Gröfse wird zweckmäfsig als „Wasserstoffwerthigkeit" bezeichnet. *Cr.*

O. Bach. Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes [1]). — Durch den oben referirten Aufsatz von F. Meyer veranlafst, beschreibt Verfasser die von ihm zu demselben Zweck befolgte Methode, welche auf dem gleichen Princip wie die Meyer'sche beruht, aber nicht die Anschaffung eines besonderen Apparates erfordert, sondern mit Hülfe auch zu anderen Arbeiten verwendbaren Apparatentheilen ausgeführt wird. *Cr.*

F. Meyer. Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes [2]). — Durch O. Bach's oben referirte Abhandlung veranlafst, macht Verfasser darauf aufmerksam, dafs sein Apparat zur Werthbestimmung des Zinkstaubes sich auch für andere Zwecke anwenden läfst, z. B. zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten. *Cr.*

F. Meyer. Zur chemischen Untersuchung der Zinkerze und der in der Zinkindustrie erzeugten Producte [3]). — Die Abhandlung enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die in der Zinkindustrie sich häufig wiederholenden Bestimmungen von Zink und Schwefel in der Zinkhütte Hamborn (Rheinland) ausgeführt werden. Verfasser beschreibt Methoden zur Untersuchung der Erze, des Röstgutes, der Muffelrückstände, des Rohzinkes, des Zinkstaubes und des Zinkweifs. Uebrigens mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden. *Cr.*

E. Jensch. Zur einheitlichen analytischen Untersuchung der Zinkerze [4]). — Die von F. Meyer mitgetheilten Untersuchungsmethoden für Zinkerze und in der Zinkindustrie erzeugten

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 291—292. — [2]) Daselbst, S. 435. — [3]) Daselbst, S. 391—395. — [4]) Daselbst, S. 541—543.

Producte bedürfen einer Erweiterung, da den Meyer'schen Ausführungen der Leitgedanke zu Grunde liegt, dafs in allen Fällen für die kaufmännische Bewerthung des untersuchten Zinkerzes der darin ermittelte Gesammtzinkgehalt mafsgebend ist, welches jedoch nicht stets der Fall ist. Verfasser schlägt verschiedene Aenderungen in den von Meyer angegebenen Methoden vor und giebt Vorschriften für die Probenahme. *Cr.*

R. Hefelmann. Ueber die Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel[1]). — Zum Zinknachweis in den Ringäpfeln wird folgendes Verfahren in Vorschlag gebracht: 200 g Aepfel werden mit 25 proc. Salzsäure übergossen und an einem warmen Orte 24 Stunden stehen gelassen unter öfterem kräftigen Umschütteln. Der salzsaure Auszug wird abgesaugt und entweder nach dem Einengen auf $^1/_3$ Vol. einen halben Tag mit Kaliumchlorat oxydirt oder behufs Carbonisation der organischen Stoffe dreimal mit concentrirter Salzsäure fast zur Trockne gebracht. Die oxydirte Lösung wird, nach Uebersättigung mit Ammoniak, mit Ammoniumsulfid gefällt, der Niederschlag mit Königswasser oxydirt und die oxydirte Lösung erst mit Ammoniak und darauf mit Essigsäure übersättigt, wonach Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. *Cr.*

F. Filsinger. Ueber die Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel[2]). — Durch Hefelmann's Arbeit[3]) über diesen Gegenstand veranlafst, bemerkt Verfasser, dafs die Hefelmann'schen Vorschläge weder bezüglich des zu Analysen angewandten Materialquantums, noch des analytischen Ganges empfehlenswerth sind. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist es nicht unbedingt erforderlich, die organische Aepfelmasse zu zerstören, sondern man kann unter Umständen den salzsauren Auszug direct verwenden: nach Abstumpfung der Salzsäure durch überschüssiges Natriumcarbonat und Ansäuern mit Essigsäure wird mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Zink fällt dann langsam, aber vollständig nieder, wenn man die mit dem Gase übersättigte Flüssigkeit längere Zeit stehen läfst. Besser werden doch die organischen Substanzen zuerst durch Behandlung von 50 g einer Durchschnittsprobe mit Kaliumchlorid und Salzsäure zerstört, das Chlor durch Erwärmen verjagt und dann die Lösung nach dem Verdünnen wie oben behandelt. Das Zink wird zuletzt in Carbonat und Oxyd übergeführt. — Uebrigens wird auf die Originalabhandlung hin-

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 77; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 524. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1241. — [3]) Siehe oben.

gewiesen, welche auch Bemerkungen über die vermeintliche Gesundheitsschädlichkeit der Ringäpfel enthält. *Cr.*

R. Hefelmann. Zur Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel [1]). — Verfasser wendet sich gegen die oben referirte Abhandlung von Filsinger und hebt die Vortheile seiner eigenen Methode hervor. *Cr.*

F. Filsinger. Zur Untersuchung der amerikanischen Ringäpfel [2]). — Verfasser bemerkt zu Hefelmann's oben citirter Erwiderung, dafs es ihm nur angelegen war, zu zeigen, dafs die Beurtheilung nahrungsmittelchemischer Fragen vom engsten analytischen Standpunkte aus, ohne Berücksichtigung der natürlichen Abweichungen eines Nahrungsmittels, schiefe Beurtheilung hervorrufen kann. *Cr.*

Joseph M. Stocks. Die Analyse des Zinkchlorids [3]). — Die normale Lösung von Chlorzink, welche wegen ihrer antiseptischen und hygroskopischen Eigenschaften Anwendung findet, enthält ca. 20 Proc. Zink; ein Theil von diesem ist nicht als Chlorid, sondern als Oxyd in Lösung und mufs durch Verdünnung mit Wasser und Filtriren entfernt werden, bevor man den Inhalt der Flüssigkeit an Zinkchlorid bestimmt; sonst fallen die Resultate zu hoch aus. *Cr.*

Max Muspratt. Bestimmung von Cadmium [4]). — Verfasser hat die verschiedenen gebräuchlichen Methoden der Cadmiumbestimmung verglichen, nämlich die Bestimmung als Oxyd, nach Fällen mit Natriumcarbonat, als Sulfid und durch Elektrolyse. Wenn man das Cadmium als Oxyd bestimmt, erhält man die genauesten Resultate, wenn man das gefällte Carbonat nach Waschen und Trocknen in einem Sauerstoffstrome zuerst gelinde, dann nach und nach stark erhitzt, doch ohne Anwendung von dem Gebläse. Rose's Methode zeigte sich für den gewöhnlichen Gebrauch zu beschwerlich. Von den untersuchten Methoden giebt Verfasser unbedingt der elektrolytischen den Vorzug: sie ist einfach, reinlich und genau; wesentlich ist es, mit verdünnten Lösungen und schwachen Strömen zu arbeiten; als Lösungsmittel zieht Verfasser verdünnte Schwefelsäure vor. — Volhard's Methode zur Zinkbestimmung durch Erhitzen von dem Chlorid mit Quecksilberoxyd läfst sich nicht für Cadmium anwenden, denn Cadmiumchlorid ist so flüchtig, dafs es gleichzeitig mit dem Quecksilberchlorid verdampft, und die Resultate fallen viel zu niedrig

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1320. — [2]) Daselbst, S. 1378. — [3]) Chem. News 69, 27. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 211—213.

aus. — Verfasser macht schliefslich einige Bemerkungen über die Zusammensetzung des durch Erhitzen von Cadmiumcarbonat erhaltenen Oxyds. *Cr.*

Blei. — Alex. Classen [1]). Quantitative Analyse durch Elektrolyse; zur elektrolytischen Bestimmung des Bleies. — Die bei der Abscheidung des Bleies als Superoxyd anzuwendende Stromdichte ist von der Beschaffenheit der Anode abhängig; bei Anwendung einer Platinschale, welche auf der Innenseite mittelst eines Sandstrahlgebläses mattirt worden ist, wird es möglich, innerhalb einiger Stunden Mengen bis 4 g Bleisuperoxyd auf 100 qcm Oberfläche mit einem Strome von 1,5 Ampère niederzuschlagen. Zur Bleibestimmung fügt man zu der Bleisalzlösung 20 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,35 bis 1,38, verdünnt mit Wasser auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 50 bis 60° und elektrolysirt mit einem Strome von $N.D_{100}$ = 1,5 bis 1,7 Ampère in höchstens vier bis fünf Stunden. Der Niederschlag wird nach Waschen mit Wasser und Alkohol bei 180 bis 190° getrocknet. Die Spannung der Stromquelle ist ohne Einflufs. Zur Bestimmung von Blei und Kupfer neben einander verdünnt man nach Zusatz von 20 ccm Salpetersäure auf nur 75 ccm, elektrolysirt die erwärmte Flüssigkeit mit einem Strome von 1,1 bis 1,2 Ampère und unterbricht die Elektrolyse bereits nach einer Stunde; es sind dann 98 bis 99 Proc. des Bleies als Superoxyd abgeschieden, wenn bis 0,5 g zugegen ist. Die Flüssigkeit und das Waschwasser bringt man in eine andere tarirte Schale, versetzt die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte tiefblaue Farbe entsteht, und fügt dann 5 ccm Salpetersäure hinzu. Als Anode wendet man Classen's mattirte Eimerelektrode an. Nach dem Erkalten der auf 120 bis 150 ccm verdünnten Flüssigkeit wird das Kupfer mit einem Strome von $N D_{100}$ = 1 bis 1,2 Ampère abgeschieden; gleichzeitig scheidet sich der Rest des Bleies als Superoxyd ab. Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Producte wird etwa gebildetes Bleisulfat durch Ammoniakwasser in Bleihydroxyd umgesetzt und die Mischung in erwärmte Salpetersäure eingegossen, wobei das sich zurückbildende Bleisulfat sich entweder sofort oder zum gröfsten Theil löst, so dafs der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. *Cr.*

A. Kreichgauer. Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleies [2]). — Verfasser untersuchte die von Medicus [3])

---

[1]) Ber. 27, 163—165. — [2]) Daselbst, S. 315—318. — [3]) JB. f. 1892, S. 2550.

vorgeschlagene Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Blei in Bleiglanz und studirte besonders den Einflufs der Concentration der Salpetersäure auf die elektrolytische Fällung. Bei der Elektrolyse von Bleinitrat ergab es sich, dafs die genauesten Resultate durch Anwendung von 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 7 Thln. Wasser erzielt wurden, indem der Niederschlag zweimal mit je 20 ccm absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Die Differenzen mit der Berechnung betragen, auf Blei bezogen, nur 0,1 Proc. oder weniger. Das mit Alkohol gewaschene Bleisuperoxyd ist bereits nach fünf Minuten langem Trocknen bei 120° zur Wägung fertig. Wenn unter anscheinend gleichen Bedingungen ungleiche Resultate erhalten werden, rührt dies von einem minimalen Gehalt an Salpetersäure her, welche sich nicht vollständig durch Auswaschen mit Wasser entfernen läfst; der dadurch entstandene Fehler ist desto gröfser, je kleiner die Menge des Superoxyds ist. Da Bleisuperoxyd leicht Wasser anzieht, ist beim Wägen der Platinschale der erste gleiche Ausschlag zu notiren. Von gröfster Wichtigkeit bei der Analyse gröfserer Mengen von Blei ist die Stellung der Elektrode zur Schale; in diesem Falle stellt man die Elektrode ungefähr in halbe Schalenhöhe, besser höher als tiefer; dann läfst sich nach beendigter Fällung das Bleisuperoxyd bequem ohne Stromunterbrechung mittelst des Hebers auswaschen. Stromquelle vier Meidinger; Anfangs genügen 0,2 ccm, später 0,4 ccm Knallgas pro Minute. Die Analyse dauert 14 Stunden. Verwendet wurde die Classen'sche Schale mit Scheibenelektrode.

Cr.

H. H. Alexander. Zur volumetrischen Bleibestimmung [1]). — Die Methode beruht auf der Ausfällung des Bleies aus heifser Bleiacetatlösung mittelst molybdänsauren Ammoniaks bei Anwendung einer Tanninlösung in Wasser (1:300) als Indicator. Die Probe ist eine Tupfprobe. Der kleinste Ueberschufs von Ammoniummolybdat färbt das frisch gelöste Tannin gelb. Die zum Titriren angewandte Molybdänflüssigkeit enthält 9 g Ammoniummolybdat in einem Liter Wasser und einige Tropfen Ammoniak, um die Lösung klar zu erhalten. Zur Titerstellung verwendet man eine Lösung von 0,3 g reinem Bleiacetat in heifsem Ammoniumacetat, welche dann mit Essigsäure angesäuert und auf ca. 250 ccm verdünnt wird. Je nach dem Bleigehalte der Substanz werden 0,5 bis 1 g abgewogen und mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure eingedampft,

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 199.

bis sich Dämpfe von Schwefeltrioxyd zeigen; nach Erkalten, Verdünnen mit kaltem Wasser, Umrühren, Erhitzen zum Sieden, Decantiren durch Filter, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Lösen des Bleisulfats in heifsem Ammoniumacetat, Ansäuern der Lösung mit Essigsäure, Verdünnen bis auf 250 ccm und Erhitzen zum Sieden wird titrirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen der Indicatorlösung, auf einer Porcellanplatte zusammengebracht, eine gelbe Farbe hervorbringt. Die Beleganalysen zeigen gute Resultate, die mit denen der Gewichtsanalyse übereinstimmen. *Cr.*

W. Hampe. Ueber die Analyse von Bleiglanz und silberhaltigem Blei unter Anwendung von Jodwasserstoffsäure[1]. — Verfasser hat das von Benedikt und Ganz[2]) angegebene Verfahren einer Prüfung unterzogen und gelangt zu dem Resultat, dafs diese neue Methode zeitraubender ist, als die Bleibestimmung durch Aufschliefsen mit Königswasser, und dafs sie selbst nach zweimaligem Aufschliefsen meist zu niedrige Werthe liefert. Benedikt's Bestimmung des Silbers in seinen Legirungen mit Blei hält Verfasser dagegen für die beste von allen auf nassem Wege ausgeführten Methoden. *Op.*

Joseph W. Richards. Die technische Werthbestimmung von Blei-Zinn- und Blei-Antimonlegirungen[3]). — Da die Dichte der Legirungen mit wachsendem Bleigehalt zunimmt, ist es zur technischen Werthbestimmung nur nöthig, die Dichte zu ermitteln. Zu diesem Zwecke hat Verfasser eine Wage construirt, an deren kürzerem Arm man ein Stück der Legirung, das in einer beigegebenen Form gegossen wird, aufhängt. Auf dem längeren Arm wird ein Gewicht verschoben, bis die Wage einsteht. Der längere Arm hat eine doppelte Theilung; auf der Vorderseite läfst sich der Bleigehalt einer Bleizinnlegirung, auf der Rückseite der Antimongehalt eines Hartbleies bis auf halbe Procente genau ablesen. *Op.*

R. Hefelmann. Untersuchung von Bleiweifs in Oel[4]). — Bleiweifs in Oel, meist Bleioxyd in Oel genannt, wird neuerdings selten mit Thon oder Gyps gefälscht; Fälschungen mit Baryumsulfat und Calciumcarbonat wurden dagegen häufig beobachtet. Ein Drittel der untersuchten Proben enthielten bis 20 Proc. Baryumsulfat, zwei Drittel bis 14 Proc. Kreide. Verfasser giebt Vorschriften für den Gang der Analyse und der Kalkbestimmung

[1]) Chemikerzeit. 18, 1899—1900. — [2]) JB. f. 1892, S. 1549. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 541—543. — [4]) Pharm. Centr.-H. 35, 314—316.

in solchen Producten. Bleiweifs in Oel mit mehr als 0,10 Proc. CaO ist keine Primawaare mehr; solches mit 1 Proc. CaO erscheint schon als stark verunreinigt und solches mit mehr als 1 Proc. CaO als durch Kreide verfälscht. C. Lobry de Bruyn beurtheilt die Güte des Bleiweifses nach dem Gehalte an Kohlensäure, der bei seinen Proben nicht unter 13 Proc. betragen soll; diese Probe hat angesichts der Fälschung des Bleiweifses in Oel durch Kreide keinen diagnostischen Werth. *Cr.*

Kupfer. — Paul Sabatier. Ueber eine sehr scharfe Reaction der Kupfersalze [1]). — Beim Mischen concentrirter Lösungen von Kupferbromid und Bromwasserstoff entsteht ein purpurrothes Hydrobromid des Kupfers, welches beim Verdünnen unter Hellblaufärbung zersetzt wird. Durch Erhitzung wird dasselbe wenig beeinflufst. Zum Nachweise sehr geringer Kupfermengen fügt man eine geringe Menge der zu prüfenden Lösung zu 1 ccm concentrirter, farbloser Bromwasserstoffsäure. Bei gröfserem Kupfergehalt entsteht eine purpurrothe, bei geringerem eine lila Färbung. 0,0015 mg Cu lassen sich so noch nachweisen. An Stelle der Bromwasserstofflösung läfst sich auch ein Gemisch von KBr mit concentrirter Phosphorsäurelösung anwenden. Nach gelindem Erwärmen entsteht beim Erkalten bei Gegenwart von Kupfer die Färbung. *Ltm.*

Felix Oettel. Ueber die elektrolytische Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung [2]). — Der Verfasser hat gefunden, dafs sich Kupfer aus einer mit Ammoniak versetzten Kupfersulfatlösung, namentlich bei gröfserer Stromdichte, nur schwammig abscheidet, besonders wenn ein grofser Ueberschufs an Ammoniak vorhanden ist, und dafs selbst bei Anwesenheit von wenig Ammoniak und geringer Stromdichte gegen Ende der Operation dasselbe in lockerer Form sich niederschlägt, ein Umstand, der die Bestimmung natürlich erschwert. Er beobachtete aber weiter, dafs bei Gegenwart von Ammonnitrat und schwach ammoniakalischem Zustande der Lösung auch unter Anwendung hoher Stromdichte an der Elektrode fest haftendes glattes Kupfer erhalten wird. Dann hat der Verfasser die Elektrolyse bei Gegenwart anderer Körper in ammoniakalischer Lösung durchgeführt und gefunden, dafs bei Anwesenheit von Chlor (z. B. Kochsalz), von Arsen, geringen Mengen Antimon und Zink das Kupfer rein abgeschieden wird, während bei Anwesenheit von Blei, Wismuth, Quecksilber, Cadmium und Nickel etwas von diesen Metallen mit dem Kupfer niedergeschlagen wird. Im Allgemeinen ist die Kupferelektrolyse

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 683—685. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 879—881.

in saurer Lösung vorzuziehen, in ammoniakalischer, Ammonnitrat enthaltender, dagegen bei Anwesenheit von Chlor, Arsen und geringen Mengen Antimon. *Ltm.*

Edw. Russel Budden und Herbert Hardy. Vorläufige Mittheilungen über die colorimetrische Bestimmung minimaler Mengen von Blei, Kupfer, Zinn und Eisen [1]). — Zweck der Untersuchung war, kleinste Mengen von Metallen in Wässern, Mineralwässern und flüssigen, conservirten Nahrungsmitteln mit Schnelligkeit zu bestimmen. Zum Vergleich stellt man Normallösungen der betreffenden Metalle dar, welche 0,0001 g in 1 ccm enthalten. Eine empirische Lösung von einem gegebenen Metalle wurde zubereitet, eine gewisse Menge von dieser zu destillirtem Wasser in einem Nefsler'schen Cylinder gefügt und auf 50 ccm verdünnt, wenige Tropfen Essigsäure und schliefslich ca. 2,5 ccm frisch dargestelltes Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt. Bei Lösungen von *einem* Metalle wurden durch colorimetrischen Vergleich mit der Normallösung gewöhnlich zutreffende Resultate erhalten; bei Gemischen traten dagegen gewisse Schwierigkeiten ein. Um in Lösungen, die gleichzeitig Kupfer und Blei enthalten, letzteres Metall annähernd zu bestimmen, wird das Kupfer zuerst durch Zusatz von Cyankalium in sein Doppelcyanid übergeführt, und dann das Blei colorimetrisch geschätzt; ist zugleich Eisen gegenwärtig, mufs es volumetrisch nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden. Die störende Einwirkung von Zinn wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und dann sofort von Schwefelwasserstoff eliminirt. Auch freie Kohlensäure beeinflufst die sichere Wirkung der Reagentien; sie verdeckt nicht Kupfer, die Sulfidniederschläge fallen aber leicht zu Boden und liefern keine charakteristische Färbung der Fällungen mehr. Auch wenige Tropfen Glycerin verbinden die Fällung durch Sulfide. Die colorimetrische Methode liefert nur dann annähernd gute Resultate, wenn man unter bestimmten, näher angegebenen, stets gleichbleibenden Bedingungen arbeitet. *Cr.*

F. A. Gooch und H. P. Moseley. Die Entdeckung und annähernde Bestimmung von geringen Mengen Arsen in Kupfer [2]). — Im Marsh'schen Apparate bei Gegenwart von Kupfer Arsen zu bestimmen, ist deshalb nicht möglich, weil dasselbe Arsen zurückhält. Zur Bestimmung des Arsens ist vielmehr folgender Weg einzuschlagen. Die Kupferprobe wird in 1 g concentrirter Salpetersäure, welche mit etwas Wasser verdünnt ist, gelöst, die Lösung

[1]) Analyst 19, 169—175. — [2]) Sill. Am. J. 48, 292—296.

mit 2 bis 3 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis sich Schwefelsäuredämpfe bilden. Dann ist alle Salpetersäure ausgetrieben. Dann wird mit concentrirter Salzsäure versetzt und in verdünnte Salzsäure bis fast zur Trockne unter Hinzufügung von 1 g Bromkalium überdestillirt. Das Destillat wird dann nochmals mit wenig Bromkalium versetzt und abermals destillirt. Der Zusatz von Bromkalium im zweiten Falle hat den Zweck, die in der Flüssigkeit enthaltene, durch das bei der ersten Destillation freigewordene Brom entstandene, nichtflüchtige Arsensäure durch Bromwasserstoff wieder zu reduciren, damit alles Arsen übergeht. Zur Entfernung von freiem Brom wird dann etwas Zinnchlorür zugesetzt, welches zugleich eine Beschleunigung der Reductionsoperation im Marsh'schen Apparate bewirkt. Zur Ausführung der Bestimmung benutzte der Verfasser den von Sanger angegebenen Apparat, auch fand er es vortheilhaft, beim Erhitzen der Zersetzungsröhre diese mit einem Kupfermantel zu umgeben, um die Bildung eines zweifachen Spiegels zu vermeiden. Auf diese Weise konnte der Verfasser sogar in elektrolytisch gewonnenem Kupfer noch Arsen nachweisen. *Ltm.*

Edgar F. Smith. Elektrolytische Trennungen [1]. — Freudenberg hat in einer Abhandlung [2] einige elektrolytische Trennungen von Metallen angegeben, für deren Entdeckung der Verfasser Prioritätsansprüche erhebt. Es beziehen sich diese Ansprüche auf die Trennung von Kupfer und Cadmium bei Gegenwart von Schwefelsäure, dann auf Beobachtungen bei der Trennung von Quecksilber und Kupfer in Cyanidlösung. Auch ist Kupfer schon vom Verfasser von Wismuth in Cyanidlösung, Kupfer von Arsen in ammoniakalischer Lösung getrennt worden. Auch hat Verfasser mit Frankel Cadmium von Nickel in Cyanidlösung, wenn dieselbe nur stark alkalisch gemacht wurde, scheiden können, während Freudenberg annahm, dafs dies dem Verfasser nicht vollkommen gelungen sei. Zum Schlusse führt der Verfasser noch eine ganze Reihe von Metalltrennungen in Cyanidlösung an, welche in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind. *Ltm.*

P. N. Raikow. Trennung des Kupfers von Cadmium, Zink und Nickel [3]. — Zur Bestimmung des Kupfers versetzt der Verfasser die betreffende Lösung mit etwas Schwefelsäure, dann mit Phenylhydrazinsulfat oder auch -chlorid und endlich so lange mit Kaliumjodidlösung, bis der gebildete Niederschlag, welcher an die

---

[1] Ann. Chem. Soc. J. **16**, 93—95. — [2] JB. f. 1893, S. 176. — [3] Chemikerzeit. **18**, 1739.

Oberfläche der Flüssigkeit steigt, sich nicht mehr vermehrt. Es ist nöthig, ziemlich viel vom Phenylhydrazinsalze zuzusetzen, da sonst der Niederschlag in überschüssiger Jodkaliumlösung etwas löslich ist. Dann wird der Niederschlag, welcher nur Kupfer enthält, während Cadmium, Zink und Nickel in der Lösung bleiben, mit etwas rauchender Salpetersäure behandelt, wobei das Jod entweicht, und das Kupfer endlich als Oxyd durch Kalilauge bestimmt. Enthält die Lösung aufser den oben erwähnten Metallen noch Quecksilber oder Eisen, so ist das Verfahren nicht anwendbar. *Ltm.*

Harry F. Keller. Ueber die Analyse von amerikanischem raffinirten Kupfer[1]). — Da nur reines Kupfer den elektrischen Strom gut leitet, so ist es oft nöthig, die Verunreinigung desselben zu bestimmen. Hampe's Methode, bei welcher zunächst die Hauptmenge des Kupfers elektrolytisch entfernt und die übrigen Bestandtheile auf gewöhnlichem Wege bestimmt werden, ist für elektrolytisch gewonnenes Kupfer nicht gut anwendbar. Fresenius' Methode der Bestimmung des Kupfers als Sulfid ist deshalb unbrauchbar, weil zu grofse Mengen Kupfer zu fällen wären. Der Verfasser hat nun eine neuere Hampe'sche Methode für diesen speciellen Zweck angepafst. Das Kupfer wird in Salpetersäure, 45 ccm (spec. Gew. 1,2) mit 200 ccm H_2O, unter Zusatz von 25 bis 100 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird nach Verjagen der salpetrigen Säure verdünnt und mit Schwefeldioxyd bei 40° behandelt. Salpetersäure wird hierbei zerstört und Silber, Gold, Selen und Tellur und Spuren von Wismuth und Antimon niedergeschlagen. Durch etwas Salzsäure wird endlich das Silber noch vollständig gefällt. Im Filtrat, welches auf zwei Liter gebracht worden ist, mufs dann zunächst durch eine nicht ganz zureichende Menge von titrirter Rhodankaliumlösung der gröfste Theil des Kupfers gefällt werden, worauf in einem abgemessenen Theile der filtrirten Lösung die übrigen Metalle bestimmt und ihr Verhältnifs unter Mitanrechnung des Volumens des Kupferniederschlages berechnet werden. Der durch Schwefeldioxyd gefällte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure das Silber als Chlorid gefällt und im Filtrat durch Reduction mit Hydroxylaminchlorhydrat Selen und Tellur gemeinschaftlich ausgeschieden. Die übrigen Metalle werden nach bekannten Methoden bestimmt. *Ltm.*

James S. de Benneville. Kupferanalyse[2]). — Zur Analyse von Kupferlegirungen benutzt der Verfasser folgendes Verfahren:

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 785—789. — [2]) Daselbst, S. 66—67.

Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst und der Ueberschufs derselben abgedampft. Zur Lösung wird Ammoniak, bis alles Kupfer wieder gelöst ist, hinzugefügt. Durch einen Ueberschufs an Baryumhydroxyd werden dann die Beimengungen des Kupfers gefällt. Nach einer halben Stunde wird filtrirt und der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak gewaschen, um alles Kupfer zu entfernen. Arsen und Phosphor sind auf diese Weise nicht vollständig, wohl aber Blei, Wismuth, Zinn, Eisen, Mangan und Antimon vollkommen zu fällen. Silber, Zink und Cadmium werden aus dem durch Cyankalium entfärbten Filtrate durch Schwefelwasserstoff gefällt. *Ltm.*

James S. de Beneville. Versuche über die Analyse von „pig copper", Messing und Bronze [1]). — Zunächst hat der Verfasser festgestellt, dafs die aus einer zinnhaltigen Legirung durch Erhitzen mit Salpetersäure und Abdampfen erhaltene Metazinnsäure sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak und Ammoniumnitrat vollkommen unlöslich ist. Dieselbe hält hartnäckig Phosphorsäure und Arsensäure fest, die nicht einmal durch Erhitzen mit Natriumsulfidlösung zu entfernen sind. Ebenso wie Zinn verhält sich auch Antimon. Der Verfasser schlägt nun vor, folgenden Weg zur Analyse von Kupferlegirungen einzuschlagen. Zunächst wird die Legirung in Salpetersäure gelöst, dann wird Ammoniak und ein Ueberschufs von Baryumhydroxyd hinzugefügt, wodurch Zinn, Phosphor, Arsen, Wismuth, Antimon, Blei und Eisen vollkommen gefällt werden. Nach 30 bis 120 Minuten wird filtrirt, das Filtrat mit Cyankalium entfärbt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die übrigen Metalle, wie Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Silber zu fällen. *Ltm.*

Bertram Blount. Die Bestimmung der Verunreinigungen im Handelskupfer [2]). — Des Verfassers Methode ist ähnlich der von Hampe angegebenen. Zur Analyse werden 10 g des zu untersuchenden Kupfers angewendet, gelöst und Kupfer als Thiocyanat gefällt. Um nun ein Auswaschen des grofsen Niederschlages zu vermeiden, wird die Flüssigkeit sammt Niederschlag auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nach dem Absitzen des letzteren in einem Theile der Flüssigkeit die Verunreinigungen bestimmt. Hierzu ist es natürlich nöthig, das Volumen und in Folge dessen das specifische Gewicht des Cuprothiocyanates zu kennen. Der Verfasser hat das letztere zu 2,846, im Gegensatze zu Hampe, welcher 2,999 fand, bestimmt. Der Verfasser schlägt

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 133—140. — [2]) Analyst 19, 92—93.

vor, um dem Analytiker Rechnungen zu ersparen, 13,215 g des zu untersuchenden Kupfers anzuwenden, das gefällte Thiocyanat sammt Flüssigkeit auf ein Liter zu verdünnen und in 750 ccm der überstehenden Lösung die Verunreinigungen zu bestimmen, wobei eine einfache Rechnung zeigt, dafs dabei gerade die in 10 g Kupfer enthaltene Menge derselben erhalten wird. *Ltm.*

Quecksilber, Silber, Gold. — G. Gaglio. Ueber die Erkennung der Quecksilberdämpfe in der Luft und die Absorption des Quecksilbers nach Einreiben mit Quecksilbersalbe [1]). — In der Luft eines Raumes, in welchem ein Thier mit Quecksilbersalbe eingerieben wurde, kann man Quecksilber nachweisen, indem man die Luft durch eine wässerige Lösung (1:500) von Palladiumchlorür leitet, welches mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und mehrmals mit Salzsäure zur Trockne gebracht worden ist; quecksilberhaltige Luft verursacht in dieser Lösung schwarze Flecken am Glase durch Reduction. *Cr.*

François. Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod [2]). — Der Verfasser giebt eine Methode an zur Bestimmung von Quecksilber neben Jod auf trockenem Wege. Es wird der zu analysirende Körper in einer einseitig geschlossenen Verbrennungsröhre mit Natronkalk, welcher auf 1 Thl. $NaOH$ 4 Thle. CaO enthält und vollkommen halogenfrei sein mufs, genau wie bei einer organischen Analyse erhitzt. Die Röhre wird am offenen Ende nach der Beschickung ausgezogen, so dafs die Oeffnung nur 1 mm beträgt, und der ausgezogene Theil im rechten Winkel nach unten gebogen, und in destillirtes Wasser eingetaucht. Bei der Erhitzung zu dunkler Rothgluth destillirt nach und nach das Quecksilber in das Wasser, während das Jod vom Natronkalk zurückgehalten wird. Nach Beendigung der Erhitzung wird der Röhreninhalt mit Wasser gelöscht, sehr vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert, so zwar, dafs die entweichenden Gase durch eine Lösung von Silbernitrat streichen müssen, um einem Verluste an Jod vorzubeugen. Zuletzt wird dann unter Benutzung dieser Silberlösung das Jod in der saueren Flüssigkeit als Jodsilber vollkommen gefällt und auf gewöhnlichem Wege bestimmt. Die Resultate sind hinreichend genau. *Ltm.*

François. Bestimmung des Quecksilbers bei Gegenwart von Jod [3]). — Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers bei Anwesenheit von Jod kann entweder in schwefelsäurehaltiger

---

[1]) Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 146; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 419. — [2]) J. Pharm. Chim. 29, 493—497. — [3]) Daselbst 30, 249—254.

wässeriger oder alkoholischer Lösung geschehen. Da aber hierbei Jod frei wird, zieht der Verfasser die Elektrolyse in ammoniakalischer, ammoniumnitrathaltiger Lösung vor. Das Ammoniumnitrat hat den Zweck, die Bildung von Jodstickstoff zu verhindern. Die Elektrolyse geschicht mit Hülfe von zwei Bunsenelementen in einem Platintiegel, welcher die Kathode bildet. Hier sammelt sich das Quecksilber. In der Lösung wird durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd der Ammoniak vollständig vertrieben und dann das Jod nach Ansäuren mit verdünnter Salpetersäure und Reduction des etwa hierbei ausgeschiedenen Jods mit schwefliger Säure mittelst Silbernitrat bestimmt. Bezüglich der näheren Beschreibung der Apparatur mufs auf das Original verwiesen werden.
Ltm.

G. Denigès. Allgemeine Methode zur volumetrischen Bestimmung des in irgend einer Form vorliegenden Silbers [1]. — Beim Versetzen einer Cyankaliumlösung mit Silbernitrat bildet sich zunächst das lösliche Doppelcyanid $AgK(CN)_2$, der geringste Ueberschufs an Silbernitrat giebt sich aber durch Bildung des unlöslichen AgCN zu erkennen. In neutraler Lösung ist diese Reaction aber nicht scharf zu erkennen, in ammoniakalischer Lösung dagegen ist dies durch Zusatz von Jodkalium möglich, welches sofort, wenn die Bildung von $AgK(CN)_2$ überschritten wird, die Ausscheidung von in Ammoniak unlöslichem Jodsilber verursacht. Diese Reaction wird nicht gestört durch die Gegenwart von Alkalien, Carbonaten, Chlorüren, Phosphaten u. s. w. Mat hat also ein bequemes Mittel zur Bestimmung von freiem oder gebundenem Cyanwasserstoff. Umgekehrt kann man sämmtliche Silbersalze mit Hülfe von Ammoniak und titrirter Cyankaliumlösung bestimmen, da auch die in Wasser unlöslichen in Ammoniak oder Cyankaliumlösung löslich sind oder nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure löslich werden. Der Verfasser fand im Laufe seiner Untersuchung, dafs die Cyankaliumlösungen sehr beständig sind, namentlich bei Gegenwart von Alkali, also ihren Titer nicht ändern. Die Methode bietet viele Vortheile bei den mannigfachsten Anwendungen derselben. *Ltm.*

Frederic P. Dewey. Die Genauigkeit der technischen Silberproben [Commercial assay for silver [2]]. — Die gewöhnlich angewendete Silberprobe ergiebt zu niedrige Werthe, und zwar entsteht ein Verlust an Silber durch Aufnahme eines Antheils desselben durch die Capelle, durch die Schlacke und durch Verflüchtigung.

---

[1]) J. Pharm. Chim. 29, 64—67. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 505—516.

Diese Verluste wechseln sehr mit dem verschiedenen Zustande des Erzes, je nachdem dasselbe roh oder geröstet ist, ferner sind sie auch bei verschiedenen Probirern verschieden; es läfst sich aber, wenn man nur die unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche zusammenstellt, eine Gesetzmäfsigkeit finden: Je reicher das Erz an Silber ist, um so geringer werden die relativen procentualen Verluste desselben im Vergleiche zum Gesammtsilbergehalt beim Probiren; im Vergleiche zum Gesammtgewichte des Erzes dagegen sind sie bei geringwerthigem bedeutend geringer als bei hochwerthigem. Um dieselben aber ganz zu vermeiden und richtige Werthe für den Silbergehalt eines Erzes zu gewinnen, empfiehlt der Verfasser, nach der üblichen Silberprobe, wobei das Erz mit Blei und Borax geschmolzen, und nach Abtreiben des Bleies die Silberkugel gewogen wird, auch den Silbergehalt der Capelle und der Schlacke zu bestimmen. Hierbei findet sich auch, dafs der Silbergehalt in der Capelle in der Regel gröfser ist, als der in der Schlacke. Es mufs nun aber noch angestrebt werden, auch den Verlust an Silber durch Verflüchtigung zu bestimmen, und der Verfasser meint, dafs es vielleicht gerathen sei, ebenso wie beim Feinsilber auch bei Bestimmung des Silbergehaltes eines Erzes die chemische Analyse anzuwenden. *Ltm.*

Ernest A. Smiths. Notiz über die Cupellation von Wismuth-Silber-Legirungen [1]. — Von Hambly [2]) ist der Silberverlust bei der Cupellation von Blei-Silber-Legirungen systematisch untersucht worden. Er hat gefunden, dafs bei zunehmendem Gehalt an Blei in der Legirung auch der Silberverlust steigt. Zur Ausführung ähnlicher Versuche mit Wismuth an Stelle des Bleies hat der Verfasser sowohl das Wismuth, und zwar durch Ausfällung des basischen Nitrates aus der Lösung des Handelsmetalles in Salpetersäure, Ueberführung desselben in Oxyd und Reduction dieses letzteren mit Kohle, als auch das Silber durch Schmelzen des aus salpetersaurer Lösung gefällten Chlorides mit Pottasche gereinigt. Die Wismuth-Silber-Legirung hat er dann bei ein wenig niedriger Temperatur cupellirt, wegen des niedrigeren Schmelzpunktes des Wismuthes im Vergleiche zum Blei, als die entsprechende Bleilegirung. Die Cupellation der letzteren geht entsprechend der leichteren Oxydirbarkeit des Bleies etwas schneller von Statten, als die der Wismuthlegirung. Bei Cupellation dieser Legirung entstehen ebenfalls Verluste an Silber, die aber viel gröfser sind, als bei entsprechender Behandlung der Blei-Silber-Legirung. Auch hier

[1]) Chem. Soc. J. 65, 624—628. — [2]) Chem. Gaz. 1856, S. 185—186.

wachsen die Verluste an Silber, aber in stärkerem Verhältnisse bei wachsendem Gehalte der Legirung an Wismuth. Auch bei gleichem Verhältnisse, aber im Ganzen geringerer Menge der Legirungsbestandtheile ist ein geringes Anwachsen der Silberverluste zu erkennen. Das verlorene Silber läfst sich zum allergröfsten Theile aus der Capelle wiedergewinnen. *Ltm.*

W. P. Mason und J. W. Bowman. Verluste an Gold und Silber während des Abtreibens [scorification assay[1])]. — Die Verfasser geben zahlenmäfsige Resultate ihrer Versuche zur Bestimmung der Verluste an Gold und Silber während des Verschlackungs- und Cupellationsprocesses, ohne sich über die Ursachen der Verluste näher auszusprechen. Im Durchschnitt tritt bei dem ganzen Procefs ein Verlust von 2,54 Proc. an Silber und von 0,87 Proc. an Gold, bei der Cupellation ein solcher von 1,99 Proc. an Silber und 0,296 Proc. an Gold, bei der Verschlackung also ein solcher von 0,55 Proc. an Silber und 0,574 Proc. an Gold ein. *Ltm.*

Edgar F. Smith und Henry E. Spencer. Elektrolytische Trennungen[2]). — Classen hat in seinem Buche über die quantitative Analyse durch Elektrolyse eine Trennungsmethode des Silbers von Kupfer angegeben, bei der zunächst das Silber als Oxalat gefällt, und aus dem Filtrate das Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen wird, während das Silberoxalat in Cyankalium gelöst und aus dieser Lösung elektrolytisch bestimmt wird. Die Verfasser weisen dieser Methode geringe Fehler nach, indem namentlich bei Gegenwart von wenig Kupfer meist etwas Silber bei der Fällung als Oxalat gelöst bleibt. Die Verfasser haben nun eine elektrolytische Trennungsmethode in Cyankaliumlösung vorgeschlagen, durch welche bei einer Temperatur von 65° und geringer Stromdichte nur Silber niedergeschlagen wird. Dasselbe ist der Fall bei einer unter vollkommen gleichen Bedingungen in Cyanidlösung vorgenommenen elektrolytischen Trennung von Quecksilber und Kupfer. Auch bei der Trennung von Silber und Cadmium sind ganz die gleichen Verhältnisse anzuwenden, da das in der Kälte als Oxalat niedergeschlagene Silber nie frei von Cadmium ist. *Ltm.*

Giambattista Franzeschi. Eine neue Methode zur mafsanalytischen Bestimmung des Goldes[3]). — Der Verfasser versetzt die Goldsalzlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kaliumoxalatlösung im Ueberschusse, filtrirt und wäscht den Niederschlag und titrirt im Filtrate den Ueberschufs an Oxalatlösung nach Versetzen mit etwas

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 313—314. — [2]) Daselbst, S. 420—425. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 121.

verdünnter Schwefelsäure mit $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung zurück. Die Goldlösung darf keine freie Säure enthalten. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kaliumoxalatlösung entspricht 0,0063 g Gold.
Ltm.

G. A. Goyder. Ueber die Gewinnung und Messung von Gold- und anderen Metallkugeln zur Bestimmung ihres Gewichtes [1]. — Zur Gewinnung der Goldkugeln giebt der Verfasser bei geringer Menge von Gold aufser Blei auch Silber zu, treibt das Blei ab und behandelt die gewonnene Silber-Gold-Legirung mit verdünnter Salpetersäure oder, wenn etwas mehr Gold vorhanden ist, auch noch mit starker Salpetersäure. Das zurückbleibende schwarze Gold wird dann gesammelt und mit glasiger Borsäure in einem Platintiegel geschmolzen, wobei dasselbe zu einer vollkommenen Kugel sich vereinigt, ohne wie in anderen Schmelzflüssen, z. B. Borax, sich mit dem Platin zu legiren. Die Kugel wird dann, wenn sie klein ist, in dem Schmelzflusse unter dem Mikroskope gemessen; ist sie gröfser, so löst man den letzteren erst mit heifsem Wasser und mifst sie dann. Der Verfasser giebt eine Tabelle, nach der aus den gefundenen Diametern der Kugeln die Gewichte und danach der Goldgehalt per Tonne abgelesen werden können. Der Silbergehalt kann auf dem gleichen Wege ermittelt werden, obgleich Borsäure ein wenig auf Silber einwirkt. Kupfer, Blei und andere Metalle können nicht in Borsäure geschmolzen werden, hier mufs als Schmelzflufs Natriumcarbonat angewendet werden. Der Verfasser giebt noch eine Tabelle zur Berechnung des Goldgehaltes in einem Erze aus dem Durchmesser der gewonnenen Goldkugel (gemessen in Zoll) und eine dritte Tabelle mit Zahlen von 1 bis 50, den Cuben derselben und deren Logarithmen zur Berechnung auch anderer Metallkugeln, endlich führt er einige Beispiele an.
Ltm.

Gustav Kroupa. Die Bestimmung des Silbers und des Goldes in den Zwischenproducten des Kupferhüttenbetriebes und in kupferhaltigen Substanzen überhaupt [2]. — Zur Bestimmung der edlen Metalle in kupferhaltigen Hüttenproducten werden zwei Methoden verwendet, einmal die trockene Einträukprobe für Silber mit nachheriger Scheidung des Goldes vom Silber mittelst Salpetersäure und zweitens die combinirte nasse und trockene Probe. Die erstere giebt gewöhnlich zu niedrige Resultate, weil der Capellenzug höher ist, als bei der combinirten Probe, weshalb

[1] Chem. News 70, 194—195. — [2] Oesterr. Zeitschr. Berg- und Hüttenw. 42, 637—641.

derselbe bei jenem zur Correctur bestimmt werden mufs. Das combinirte Verfahren ist nun folgendes. Zur *Goldbestimmung* wird das kupferhaltige Product zunächst mit Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt, bis alles Lösliche gelöst ist. (Wegen der genauen Mengenverhältnisse sei auf das Original verwiesen!) Dann wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure und Bleinitrat versetzt, wobei der Bleisulfatniederschlag die freien suspendirten Goldtheilchen mit niederreifst. Der Gesammtniederschlag wird dann filtrirt und nach theilweisem Trocknen mit Probirblei und etwas Borax auf einem Eintränkscherben in der Muffel geschmolzen. Der erhaltene König wird dann abgetrieben und das Korn, wenn es noch genügend Silber enthält, sofort zur Scheidung des Goldes benutzt. Bei gröfserem Goldgehalte wird noch etwas Silber zugesetzt oder von vornherein durch etwas Kochsalz ein wenig Silber mit ausgefällt. Zur *Silberbestimmung* wird zuerst genau so verfahren wie oben, nach Zusatz von Schwefelsäure wird aber genügend Kochsalz zur Ausfällung alles Silbers zugesetzt, dann mit essigsaurem Blei Bleisulfat gefällt und weiter wie oben verfahren. Oft werden beide Bestimmungen auch in einer Operation ausgeführt. Bei der trockenen Methode wird die kupferhaltige Probesubstanz sofort mit Blei eingetränkt, dann das Blei abgetrieben und die erhaltenen Körner mit Salpetersäure geschieden. Der gewonnene Goldgehalt ist bei diesem Verfahren immer etwas höher als bei dem anderen. Es entsteht nicht nur durch Verflüchtigung und den Capellenzug, sondern auch durch den Gehalt der Schlacke an Silber ein Verlust, weshalb jetzt meist auch letztere noch untersucht wird. Schliefslich giebt der Verfasser mehrere Tabellen, welche über alle Verhältnisse zahlenmäfsigen Aufschlufs geben. *Ltm.*

E. Přiwoznik. Ueber die Rückgewinnung von Silber und Salpetersäure aus den bei den Goldinquartationsproben erhaltenen Lösungen [1]). — Bei den Goldinquartationsproben wird die Gold-Silber-Legirung, welche nach Inquartation der Goldprobe mit Silber und dem nöthigen Blei und nach dem Abtreiben des letzteren bis zum Silberblick erhalten worden ist, mit Salpetersäure von bestimmtem Gehalte ausgekocht. Um aus der so gewonnenen stark salpetersäurehaltigen Silbernitratlösung die Salpetersäure wieder zu gewinnen, unterwirft der Verfasser die Flüssigkeit der Destillation, wobei er zur Vermeidung des Stofsens Einwerfen von Bimssteinstücken in die Retorte empfiehlt. Er

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- und Hüttenw. **42**, 311—315.

setzt dann die Destillation so lange fort, bis beim Erkalten Silbernitrat krystallisirt. Dann giefst er die Flüssigkeit von den Krystallen ab und verarbeitet dieselbe weiter mit neuen Mengen silberhaltiger Säure. Die gewonnene Säure besitzt ein specifisches Gewicht von 1,27 bis 1,28. Wenig mit übergegangenes Stickstoffdioxyd wird durch längeres Erwärmen auf 80 bis 90° entfernt. Das Silber gewinnt dann der Verfasser so, dafs er dasselbe aus der verdünnten Lösung mit Chlornatrium als Chlorsilber fällt, dieses rein auswäscht und elektrolytisch reducirt. Dies geschieht in der Weise, dafs zwei Silberbleche in das in Wasser suspendirte Chlorsilber tauchen, welche je mit einem Zinkblech verbunden sind. Diese befinden sich in einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten, porösen Thonzelle, welche ihrerseits in dem das Chlorsilber enthaltenden Gefäfse steht. *Ltm.*

Analyse organischer Stoffe.

Allgemeines. — G. Perrin. Modification in der Durchführung der Elementaranalyse sehr flüchtiger Körper [1]). — Um die rechtzeitige Zertrümmerung des mit der flüchtigen Substanz gefüllten Kügelchens vornehmen zu können, wird am rückwärtigen Ende des Verbrennungsrohres ein Kautschukstopfen angebracht, in dessen eine Bohrung das Zuleitungsrohr für den Sauerstoff gesteckt ist, während die zweite ein Glasrohr enthält, in dessen Innerem ein bis zum Kügelchen reichender Glasstab durch eine Kautschukverbindung federnd angebracht ist. *Sd.*

C. F. Mabery. Ueber die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen [2]). — Zur Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Substanzen nach Carius müssen gewisse Vorsichtsmafsregeln durchgeführt werden. Die Temperatur mufs eine möglichst gleichförmige sein, was durch Anwendung doppelter Mäntel möglich ist. Man erwärmt mit der 20fachen Menge Salpetersäure zuerst 15 Stunden lang auf 175°, öffnet dann die Röhren, schmilzt sie wieder zu und erhitzt nun noch 5 bis 10 Stunden auf 250°. Die Methode von Mixter ist auch anwendbar, nur ist hier eine eigene Apparatenanordnung nothwendig. Sie liefert mit der Methode von Carius übereinstimmende Werthe. *Sd.*

L. L. de Koninck und E. Nihoul. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen [3]). — Die Uebelstände der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen gab Veranlassung zur Ausarbeitung nachstehender Methode. Die organische Substanz wird nach Art der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung in einem einseitig geschlossenen Glasrohr mit einem Gemisch aus 4 Thln. gebranntem

---

[1]) Monit. scientif. 43, I, 340. — [2]) Amer. Chem. J. 16, 544—551. — [3]) Monit. scientif. 43, II, 504—508.

Marmor und 1 Thl. getrocknetem Calciumnitrat („chaux nitrée“) erhitzt und die entstandene Schwefelsäure dann in üblicher Weise bestimmt. Das Gemisch von gebranntem Marmor und Calciumnitrat wird vorher durch Uebergiefsen des Aetzkalkes mit einer Lösung des Calciumnitrates und Erwärmen des Gemenges erzeugt und in granulirte Form gebracht. Die mitgetheilten Beleganalysen mit festen, flüssigen und leicht flüchtigen Körpern ergaben sehr zufriedenstellende Resultate. *Sd.*

J. Herzig und H. Meyer. Ueber den Nachweis und die Bestimmung des am Stickstoff gebundenen Alkyls [1]). — Die Methode geht von der von den Autoren gemachten Beobachtung aus, dafs sich die Jodalkylderivate des Pyridins und Chinolins beim Erhitzen glatt in Jodalkyl und die Basen zersetzen und dafs der Zeisel'sche Apparat nur einiger kleiner Modificationen bedarf, um auch in diesem Falle zur quantitativen Bestimmung des Jodalkyls verwendet werden zu können. *Sd.*

J. Herzig und H. Meyer. Ueber den Nachweis und die Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls [2]). — In dieser ausführlichen Publication werden die genauen Methoden der Bestimmung des an Stickstoff gebundenen Alkyls und zahlreiche Beleganalysen mitgetheilt. Die Abspaltung des Alkyls geschieht hier mittelst Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Jodammonium in einem etwas abgeänderten Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate. Die Methode läfst sich auch für Körper anwenden, welche mehr als eine Alkylgruppe an Stickstoff gebunden enthalten; auch lassen sich die Alkylgruppen nach einander bestimmen. Endlich können in Körpern, welche gleichzeitig Methoxylgruppen und an Stickstoff gebundene Alkyle enthalten, zuerst die Methoxylgruppen und dann die an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen durch eine geringfügige Aenderung im Verfahren bestimmt werden. *Sd.*

E. Nickel. Ueber die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen [3]). — Das beim Abbau des Iridins (Glykosids der Veilchenwurzel) gewonnene trioxyaromatische *Iretol* zeigt auch die Ligninreaction, sowie die Farbenreaction mit Nitroprussidnatrium. Das monooxyaromatische *Iridol* liefert in alkoholischer Lösung mit Millon'schem Reagens eine rothviolette Farbenreaction. *Hydrazin* giebt auch die Ligninreaction (gelb, mit Salzsäure orange); ebenso verhält sich Phenylhydrazin, nur dafs hier die

[1]) Ber. 27, 319—320. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 613—626. — [3]) Ber. d. Pharm. Ges. 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 524—525.

Salzsäure eine grüne Farbe hervorruft. *Amidoguanidin* giebt nur eine sehr schwache Gelbfärbung. *Piperidin* und *Coniin* färben schon als freie Basen Holz gelb; anstatt Salzsäure verwendet man hier zum Ansäuern besser verdünnte Schwefelsäure. *Sd.*

Kohlenwasserstoffe. — E. Hanke. Ueber Grubengasbestimmung in Wetterströmen der Kohlenbergbaue[1]. — Zur Vereinfachung der bei den Wetterproben vorgeschriebenen Verbrennung wurde ein Apparat beschrieben, in welchem an Stelle des gekörnten Kupferoxydes Kupferoxydasbest in Verwendung kommt; eine Wasserleitung ermöglicht ferner den Transport der Gasprobe (500 ccm), sowie denjenigen der zum Nachspülen nothwendigen atmosphärischen Luft, nahezu ohne Aufsicht, unter beinahe constantem Druck, durch den Verbrennungsapparat. Es gelingt, mit dem Apparate stündlich eine Wetterprobe durchzuführen. *Sd.*

Rateau. Neue Art der Graduirung von Probirröhren für Gase schlagender Wetter[2]. — Die sehr praktische und genaue Methode der *Bestimmung der Gase schlagender Wetter* von Le Chatelier[3] gestattet es, die in einer Grubenluft enthaltene Menge an Gasen schlagender Wetter bis auf ein halbes Tausendstel genau zu bestimmen, bedarf aber immer noch einer kleinen Rechnung, um den Gehalt an Gasen schlagender Wetter zu finden. Verfasser schlägt daher vor, die zur Bestimmung der Gase schlagender Wetter dienenden Probirröhren derart zu graduiren, dafs man auf dieser Graduirung direct den gesuchten Gehalt an Gasen schlagender Wetter ablesen kann. *Wt.*

M. Lebreton. Note über die Bestimmung der Schlagwetter durch die Entflammbarkeit[4]. — Es wurde die Handhabung eines Apparates zur Bestimmung der unteren Grenze der Entflammbarkeit von Schlagwetter enthaltenden Gasgemischen beschrieben. Das Princip des Verfahrens wurde schon von Le Chatelier[5] angegeben. *Sd.*

Clowe's Sicherheitslampe mit Wasserstoffgaszuführung zur Prüfung der Grubenwetter[6]. — Wie bei anderen Lampen wirkt auch hier die Form und Länge der Flamme als Mafsstab für den Gehalt der Grubenluft an Schlagwettern. — In einer späteren Mittheilung[7] ist die Lampe und ihre Wirksamkeit genauer beschrieben. *Sd.*

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 375 (Tafel XIV). — [2]) Ann. min. [9] 6, 504—510. — [3]) Daselbst [9] 1, 388; [9] 2, 469; siehe auch JB. f. 1892, S. 2526. — [4]) Ann. min. [9] 6, 289—302. — [5]) JB. f. 1892, S. 2526. — [6]) Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 42, 315—316. — [7]) Daselbst, S. 397—399.

A. Riche und G. Halphen. Neue Untersuchungen über die Petroleumsorten[1]. — Es wurden Charaktere gesucht, um einerseits russische Petroleumsorten von amerikanischen zu unterscheiden, andererseits zu bestimmen, ob ein gegebenes Oel ein rohes Erdöl oder ein Gemisch von raffinirtem Petroleum mit Rückständen sei. Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch Bestimmung der Löslichkeit der verschiedenen Fractionen gleicher Dichte in einem Gemisch von Chloroform und Aethylalkohol in einem für diesen Zweck besonders construirten Apparate. *Sd.*

C. F. Mabery und A. W. Smith. Ueber die Zusammensetzung von verschiedenen Petroleumölen und Rückständen der Raffination. II. Die Schwefelverbindungen im Ohio-Petroleum[2]. — Die Kritik der ersten Abhandlung der Verfasser durch Kast und Lagai wurde eingehend besprochen, wobei sie zu dem Schlusse kamen, dafs Kast und Lagai wahrscheinlich kein Ohio-Petroleum unter den Händen hatten. Die Methode der Schwefelbestimmung nach Carius giebt bei Sulfiden sehr genaue Resultate. *Sd.*

C. F. Mabery. Vorläufige Untersuchung von canadischem Schwefel-Petroleum[3]. — Das rohe Oel besitzt ein spec. Gew. bei 20° von 0,86 und enthält 0,98 Proc. Schwefel. In dem daraus gewonnenen Gasoline-Destillat war 0,52 bis 0,47 Proc. Schwefel enthalten, im Brennöldestillate 0,64 Proc. und in den über 300° siedenden Antheilen 0,98 Proc. Das in die Reinigungssäure übergegangene Oel zeigte ein spec. Gew. von 0,86 bei 15° und enthielt 9,94 Proc. Schwefel; bei der Destillation wurden Fractionen erhalten, welche, entsprechend dem Ansteigen der Siedepunkte, 0,43 bis 13,93 Proc. Schwefel enthielten. Diese Oele addiren Brom und besitzen das Bestreben, sich zu polymerisiren. *Sd.*

A. Robertson und L. van Itallie. Die Ermittelung von Petroleum bei vermuthlicher Brandstiftung[4]. — Gröfsere, zur Untersuchung eingesendete Gegenstände wurden in einem Destillirapparat mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit gröfstentheils abdestillirt (zum Schlufs mit erhitztem Wasserdampf), die übergehenden Oele mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt und dann durch Geruch, Fluorescenzerscheinung, Siedepunkt u. s. w. identificirt. Kleinere Gegenstände wurden direct mit Aether extrahirt, der Aetherrückstand mit Wasserdämpfen destillirt,

[1] J. Pharm. Chim. [5] 30, 289—300. — [2] Amer. Chem. J. 16, 83—89. — [3] Daselbst, S. 89—93. — [4] Apoth.-Zeitg. 19, 181.

oder abwechselnd mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt. *Sd.*

L. Singer. Ueber gegenwärtig gebräuchliche Methoden zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur von Paraffin und Vorschlag zu einer einheitlichen Methode [1]). — Es wird empfohlen, zur Bestimmung der *Schmelz- und Erstarrungstemperatur von Paraffin und Ceresin* Thermometer mit Kugelgefäfs und verkürzter Scala, welche in $^1/_{10}$ Grade getheilt sind, zu verwenden, die Aenderung des Aggregatzustandes langsam vor sich gehen zu lassen, einmal verwendetes Paraffin nicht zum zweiten Versuch zu benutzen und Gefäfse zur Wärmeleitung zu wählen, welche 100 bis 200 ccm Inhalt haben. *Sd.*

La Réole und Dupin. Zur Prüfung des Vaselins [2]). — Um *Vaseline* auf eine Verfälschung mit thierischen und pflanzlichen Fetten zu untersuchen, werden 5 g desselben mit 5 Tropfen einer bestimmten Lösung von Kaliumpermanganat in einem Mörser verrieben. Reines Vaselin wird hierdurch nur rosaroth gefärbt, während bei Gegenwart fremder Fette eine mehr oder weniger stark braune Färbung entsteht. *Sd.*

D. R. Steuart. Abel's Probe und das Sicherheitsmafs für Mineralöle [3]). — Es wurde gezeigt, dafs das Abel-Test nicht genügt, da dasselbe Oel, in verschiedenen Apparaten untersucht, verschiedene Entflammungspunkte ergiebt. *Sd.*

S. Aisinman. Ueber die Flammpunktsbestimmung der Mineralschmieröle [4]). — Nach einer kritischen Besprechung der üblichen Flammpunktsapparate wurden ein modificirter Apparat der preufsischen Staatsbahnen, wie er im Mineralölwerke Albrecht u. Co. eingeführt ist, beschrieben und vergleichende Untersuchungen mit diesem und den Apparaten von Treumann und jenem von Pensky-Martens mitgetheilt. Die Untersuchungen ergaben die grofse Wichtigkeit der Berücksichtigung der Ausdehnung der Oele bei der Bestimmung ihrer Entflammungspunkte. *Sd.*

S. Aisinman. Ueber die Verharzungsfähigkeit und den sogen. Harzgehalt der Mineralöle [5]). — Die kritische Studie ergab, dafs die Natur der Harze im Mineralöle bis jetzt noch unergründet ist und dafs die bestehenden Methoden zum quantitativen Nachweise derselben nur irreleitend sind, indem sie alle in Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe unter die „Harzproducte“

[1]) Chem. Rev. d. Fett- u. Harz-Ind. 1894, Heft 7, S. 2—4; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 307—308. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 641; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 668. — [3]) Chem. News 70, 284—285. — [4]) Dingl. pol. J. 294, 68—70. — [5]) Daselbst, S. 65—68.

rangiren. Da der wirkliche Harzgehalt in den Mineralölen entsprechend dem Sauerstoffgehalt derselben nur sehr gering sein kann, so kann die Prüfung der Mineralöle auf ihre Reinheit sich beschränken auf die Ermittelung der fremdartigen Bestandtheile, wie Harzöle, Theeröle und trocknende Oele, und auf den Nachweis des Asphaltgehaltes. *Sd.*

P. C. Mac Ilhiney. Die quantitative Trennung des Harzöles von Mineralölen [1]. — Das als unverseifbarer Rückstand gewonnene Gemenge von Harzöl und Mineralöl kann durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 getrennt werden. Das Harzöl wird heftig angegriffen und verharzt, während das Mineralöl unangegriffen bleibt. Mit Petroleumäther kann man aus dem Reactionsproduct das Mineralöl ausziehen. *Sd.*

D. Holde. Die Löslichkeit dunkler Mineralschmieröle in Petroleumbenzin [2]. — In den Mineralschmierölen lassen sich durch Zusatz möglichst leicht siedenden Benzins (bis 50°) die dunklen Asphaltstoffe ausscheiden, so dafs auf diesem Wege auch eine quantitative Bestimmung dieser Stoffe möglich ist. Diese asphaltartigen Stoffe scheinen in den Schmierölen gröfstentheils gelöst enthalten zu sein. Die russischen Oele geben mit Benzin gar keine asphaltartigen Abscheidungen; die Oelheimer Producte und Submissionsöle zeigen Asphaltgehalte von 1,1 bis 2,3 Proc., die Elsässer Producte solche von 5 bis 6 Proc. Zur vollständigen Abscheidung des Asphaltes ist ein grofser Ueberschufs von Benzin erforderlich. Die Gegenwart gelöster Asphaltstoffe in dunklen Mineralschmierölen giebt nicht Veranlassung zur Bemängelung der Schmiereigenschaften eines Oeles. *Sd.*

L. A. Linton. Ueber die technische Analyse des Asphaltes [3]. — 23 verschiedene Asphaltsorten wurden auf ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln (Petroleumäther, kaltem und heifsem Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) untersucht, um die verschiedene Löslichkeit der Asphaltbestandtheile in diesen Solventien zur technischen Analyse des Asphaltes verwerthen zu können. Auf Grund der erhaltenen Resultate wurde ein quantitatives Verfahren vorgeschlagen, welches auf dem successiven Behandeln der Asphaltprobe mit Petroleumäther (Petrolene), dann mit heifsem Terpentinöl und Chloroform (Asphaltene) und dem Veraschen (organische Substanz und Mineralbestandtheile) des Rückstandes beruht. *Sd.*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 385—388. — [2]) Dingl. pol. J. 292, 69—70. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 809—822.

Alkohole, Alkoholische Getränke. — L. Prunier. Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Methyl- und Aethylalkohol[1]). — Man wandelt die fraglichen Alkohole oder ihre Derivate nach der Methode von Berthelot mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure in die Jodide um und extrahirt mit Chloroform. Freies Jod entfernt man mit wässeriger Kalilauge und behandelt nun behufs Bestimmung des gebundenen Jods die Chloroformlösung mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat und etwas feuchtem Silberoxyd. Das verwendete Chloroform darf selbstredend mit Silbernitrat keine Reaction geben. Bei Anwesenheit eines einzigen Alkohols genügt es, das erhaltene Jodsilber zu waschen und zu wiegen, um daraus die Menge des Alkohols berechnen zu können. Wenn es sich jedoch um eine Mischung beider Alkohole handelt, sammelt man einerseits zunächst in derselben Weise den Niederschlag von Jodsilber, wäscht mit Ammoniak, darauf mit kochender Salpetersäure und wiegt behufs Bestimmung des Gesammt-Jodes, andererseits destillirt man ein bestimmtes Volum der wässerigen, die Alkohole oder ihre Derivate enthaltenden Flüssigkeit, um in den ersten Antheilen des Destillates die Mischung der beiden Alkohole zu erhalten. Ist genügendes Material vorhanden, dann kann man den Methylalkohol charakterisiren durch Ueberführung in Ameisensäure. Hat man indessen ungenügende Mengen an Material zur Verfügung, so mufs man sich damit begnügen, die Menge des Aethylalkohols durch Ueberführung in Jodoform und Wägung des letzteren zu bestimmen. In diesem Fall kann der Methylalkohol nur aus der Differenz geschätzt werden und unter Umständen kann seine Existenz auch bezweifelt werden wegen Mangels eines positiven Beweises. Diese Lücke suchte Verfasser durch folgendes Verfahren auszufüllen: Man giebt einige Tropfen der die Jodide enthaltenden Chloroformlösung in eine schmale Röhre (Barometerröhre) und erwärmt allmählich. Bei Abwesenheit von Methylalkohol wird der Siedepunkt bei 61° liegen, während bei Anwesenheit desselben der Siedepunkt um so tiefer liegen wird, je gröfser die Menge des vorhandenen Methyljodids ist. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, die beiden Körper in wenigen Decigrammen des Jodidgemisches zu charakterisiren. *Kl.*

Charles Fabre, Garrigon und Surre. Die Bestimmung des Alkohols in Fuselölen[2]). — Die Bestimmung des Alkohols in Fuselölen wird bislang in der Weise ausgeführt, dafs jene Oele

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29. 407—410. — [2]) Compt. rend. 119. 747—748.

viermal mit einer gesättigten Salzlösung, die den Alkohol aufnimmt, behandelt werden. Den Amylalkohol zieht man aus der Salzlösung vermittelst Schwefelkohlenstoff aus, worauf man die Salzlösung destillirt. Im Destillat befinden sich Aethyl-, Propyl- und Isopropylalkohol. Man bestimmt dieselben mit Hülfe von Permanganat. Wie Verfasser nun festgestellt haben, genügt eine solche viermalige Behandlung der Fuselöle mit Salzlösung nicht, um den Alkohol quantitativ auszuziehen, sondern man mufs diese Operation siebenmal wiederholen, also 28 mal mit Salzlösung schütteln, um richtige Resultate zu erhalten. *Brn.*

Barth. Der Werth der Schmitt'schen neueren Untersuchungsmethoden für die Weinanalyse und die Beurtheilung der Weine [1]). — Die von Schmitt in seinem Werke „Die Weine des herzogl. nassauischen Cabinetskellers" niedergelegten Ergebnisse seiner Untersuchung über die Zusammensetzung der Ausleseweine seien zwar sehr interessant und lehrreich, aber nicht ohne Weiteres für gewöhnliche Handelsweine mafsgebend. Es läge also keine Veranlassung vor, die auf Grund eines aufserordentlich reichlichen Analysenmaterials festgestellten Beurtheilungsnormen zu ändern. Indessen seien die in der genannten Arbeit erwähnten Methoden zur Bestimmung der freien schwefligen Säure neben aldehydschwefliger Säure und zur Bestimmung der Verseifungs- und der Esterzahl für die flüchtigen Ester als Mafsstab für die in Esterbindung vorhandenen fixen und flüchtigen Säuren des Weines auch in der Analyse der gewöhnlichen Weine von besonderem Werth. *Kb.*

A. Schnell. Untersuchungen über 1892er Weifsweine des preufsischen Mosel- und Saargebietes [2]). — Es sind die vollständigen Analysen von 30 verschiedenen Weinen mitgetheilt. An der Hand dieser Resultate werden die vom Bundesrath im Weingesetz gestellten Forderungen einer eingehenden Besprechung unterzogen. *Kb.*

W. H. Krug. Einige charakteristische Merkmale der californischen Weine [3]). — Es wurden die auf der Weltausstellung in Chicago im Jahre 1893 ausgestellten Weine untersucht und durch die Analyse festgestellt: Das specifische Gewicht, der Alkoholgehalt, der Extractgehalt, Gesammtsäure, Glycerin, Zucker, Tannin und

[1]) Forschungsber. über Lebensm. [5] 1, 162—166; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 978. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 209—215. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 597—617.

Farbstoff, Asche, Albuminoide, Schwefelsäure und Chlorgehalt in der Asche, unlösliche Aschebestandtheile, schweflige Säure und Salicylsäure. Im Allgemeinen zeigen die californischen Weine vom Typus der Rheinweine einen höheren Extract und Alkoholgehalt, als diese; diejenigen vom Typus der Sauternes-Weine an Alkohol einen höheren, an Extract und Säure einen geringeren, an Glycerin einen bedeutend geringeren Procentgehalt, als diese; diejenigen vom Typus der Claret-Weine an Alkohol, Extract und Gesammtsäure einen gröfseren, an Glycerin einen geringeren Gehalt, als die französischen Claret-Weine; diejenigen vom Typus der Medoc-Weine an Alkohol, Extract und Säure einen höheren, an Glycerin einen bedeutend geringeren Procentgehalt, als die französischen Medoc-Weine; diejenigen vom Typus der Burgunder-Weine an Alkohol, Extract, Säure und Asche einen höheren, an Glycerin einen geringeren Procentgehalt, als die französischen Burgunder-Weine. Die herben californischen Weine sind also charakterisirt durch einen höheren Procentgehalt an Alkohol und einen geringeren an Glycerin. In Weifsweinen ist gewöhnlich die Menge an Extract, Säure und Asche geringer, in Rothweinen dagegen gröfser, als in anderen Weinen. Die californischen Sherry-Weine sind im Vergleich zu den spanischen ärmer an Alkohol, Asche und Glycerin, dagegen reicher an Extract und Gesammtsäure. Dieselben Verhältnisse liegen bei den Weinen vom Typus der portugiesischen Port-Weine vor, nur dafs hier der Glyceringehalt in letzteren Weinen etwas geringer ist. In den süfsen Weinen ist im Allgemeinen der Alkohol- und Glyceringehalt gröfser, der Extractgehalt, Gesammtsäure und Asche geringer, als in fremden Muskateller-Weinen. *Kb.*

E. de Cillis. Die Bestimmung des Wassers im Weine und ihre Anwendung bei Untersuchungen über gewässerte Weine [Annacquamento][1]). — Zur Bestimmung des Wassers, welches seither nur indirect ermittelt wurde, stellt Verfasser die folgende Formel auf: $A = 1000 . D_1 - \alpha \cdot \frac{0,99916 . \varepsilon}{1,72}$, worin D_1 = Dichte einer Mischung von Wasser und Alkohol im gleichen Verhältnifs wie im Weine ist,

α = Gewicht des Alkohols im Weine,
ε = Gewicht des Trockenrückstandes,
1,72 = Dichte des Trockenrückstandes für italienische Weine,
0,99916 = Dichte des Wassers bei 15°.

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 27, 451.

Neben den zur Bestimmung des Wassers in verfälschten Weinen üblichen Methoden, welche dasselbe ermitteln: 1. aus dem Verhältnifs von Alkohol zur Trockensubstanz, 2. aus der Summe von Alkohol und Säure, 3. aus der Nitratreaction, kann bei nur mit Wasser verfälschten Weinen die genannte Formel mit Vortheil verwendet werden. *Kb.*

A. Bornträger. Nochmals zur Alkoholbestimmung im Weine durch Destillation und Ermittelung der Dichte des Destillates [1]. — Zur Stütze der früher [2]) aufgestellten Behauptung, dafs man die Weine mit 0,5 Proc. Essigsäure, jedenfalls aber solche mit 0,4 Proc., also schon ziemlich stark essigstichige, ohne vorher zu neutralisiren, für die Bestimmung des Alkohols destilliren könne, wird seitens des Verfassers Beweismaterial vorgelegt. *Kb.*

Sidersky. Aräometrische Weinanalyse [3]). — Bezeichnet man mit d das specifische Gewicht des Weines, mit D das specifische Gewicht des entgeisteten und mit destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines, mit H die Dichte des Alkohols von derselben Stärke, wie sie der Wein besitzt, so läfst sich, wenn man das specifische Gewicht des Wassers bei 15° zu 0,99916 annimmt, der Alkoholgehalt des Weines nach der Gleichung $D - d = 0{,}99916 - H$ und mit Hülfe der Gay-Lussac'schen oder Hehner'schen Tabelle berechnen. Der Gehalt an Trockensubstanz berechnet sich nach der Hondrat'schen Formel $(D - 0{,}99916) \times 2{,}026$ in Gramm auf 1 Liter Wein. *Smdt.*

P. Kulisch. Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine. I. Theil. Studien über die Bestimmung des Glyceringehaltes der Weine [4]). — Die Bestimmung des Glycerins im Weine hat für wissenschaftliche Untersuchungen keinen, für praktische Zwecke einen untergeordneten Werth. Die Neubauer-Borgmann'sche Methode, die von Barth verbessert wurde, wird einer kritischen Besprechung unterzogen. Nach den auf Grund eigener Versuche gemachten Erfahrungen ist der durch die Flüchtigkeit des Glycerins bedingte Fehler nicht sehr grofs. Verfasser kommt zu den Schlüssen, dafs die Ungenauigkeit mit steigendem Zucker- und Extractgehalt wächst, dafs das Weinglycerin nicht nur Mineralstoffe und Stickstoffverbindungen, sondern auch Zucker und Fette enthält, und dafs ein Ueberschufs von freiem Alkali, entstanden aus der Asche durch den Kalküberschufs, bei der Glycerin-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 108—111. — [2]) Daselbst 1892, S. 358; JB. f. 1892, S. 2625. — [3]) Rev. Chim. anal. appl. 2, 181; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 399; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 364. — [4]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 280—288.

bestimmung Fehler dadurch bedinge, dafs sich Kaliumglycerat bildet, welches durch Alkohol-Aether ausgefällt wird. *Smdt.*

P. Kulisch. Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine. II. Theil. Die Beurtheilung der Weine auf Grund des Glyceringehaltes [1]). — Im Anschlufs an die früheren Arbeiten werden nochmals einige der Glycerinbestimmung anhaftende Fehler besprochen, und es wird darauf hingewiesen, dafs die erhaltenen Ergebnisse, selbst bei ganz exacten Arbeiten, verschieden sein können. Es sind daher auch die in der Literatur zu findenden Angaben nur mit Vorsicht aufzunehmen. Während man früher dazu neigte, dem sogen. Glycerin-Alkoholverhältnifs eine grofse Bedeutung beizumessen, ist durch die neueren Beobachtungen gezeigt worden, dafs sich daraus sichere Schlüsse auf einen Alkohol- oder Glycerinzusatz nicht ziehen lassen. Verfasser bespricht die Gründe, welche ein Ueberschreiten und Unterschreiten des Verhältnisses 7 — 14 Thle. Glycerin : 100 Thln. Alkohol bedingen können, und kommt zu dem Schlufs, dafs ein Glycerinzusatz an der Hand dieser Verhältnifszahl nur bei Durchschnittsweinen, nicht aber bei Qualitätsweinen erkannt werden kann, dafs aber Alkoholzusätze selbst bis zu 3 Proc. dadurch kaum nachzuweisen sind. *Smdt.*

P. Kulisch. Untersuchungen über den Glyceringehalt der Weine [2]). — Die im Glycerin gefundenen Stickstoffmengen entsprechen 1,5 bis 3,0 Proc. Stickstoffkörpern; diese Zahl vergröfsert sich, falls stickstoffarme Verbindungen im Wein enthalten sein sollten. Auch ein fettartiger, in Wasser unlöslicher Körper ist im Glycerin vorhanden, der wahrscheinlich der Hefe entstammt; er findet sich wenigstens nur in dem vergohrenen Wein und ist mit dem aus Hefe zu isolirenden Fett identisch. Sind die Weine zuckerreich, so ist die gefundene Menge Glycerin zu hoch, wenn man nicht einen grofsen Kalküberschufs anwendet; bei weniger als 3 Proc. Zucker dürfte ein Zusatz von 1,5 g Calciumhydroxyd auf je 2 g Extract genügen. In Süfsweinen wird das Glycerin besser nach der Methode von Nefsler und Barth bestimmt. Die erhaltene Menge des Glycerins hängt auch von der verwendeten Menge Alkohol-Aether ab; es wird daher eine Uebereinstimmung in diesem Punkte als wünschenswerth bezeichnet und vorgeschlagen, die übliche Menge (25 ccm) auf das Doppelte zu erhöhen. *Smdt.*

H. Denny Paxton. Bestimmung des Glycerins im Wein [3]).

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 361—373. — [2]) Daselbst, S. 311—318. — [3]) Chem. News 69, 235—236.

— Die seither gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Glycerins sind wenig verläſslich, da bei dem üblichen Eindampfen des Weines und des alkoholischen Extractauszuges in offenen Gefäſsen leicht Verluste entstehen, die, wie Verfasser durch Versuche feststellte, bis zu 11 Proc. betragen können. Es wird deshalb empfohlen, den Wein auf gelöschten Kalk auftropfen zu lassen, bei gewöhnlicher Temperatur alsdann zu trocknen und nun im Soxhlet-Apparat mit absolutem Alkohol zu extrahiren. Der alkoholische Auszug wird in einer langhalsigen Flasche verdunstet, der Rückstand mit Aether-Alkohol aufgenommen, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat in einer gewogenen Schale verdampft. Nach dem Trocknen wird der Rückstand gewogen. *Kb.*

A. Bornträger. Ueber das Verhältniſs zwischen Glycerin und Alkohol in Naturweinen [1]). — Unter Hinweis auf die Mittheilung von Kulisch [2]), daſs in einzelnen deutschen Naturweinen das Verhältniſs von Glycerin zu Alkohol geringer ist, als dem von der im Jahre 1884 zu Berlin tagenden Commission von Sachverständigen geforderten Verhältniſs von 7 : 100 entspricht, wird seitens des Verfassers bemerkt, daſs bereits von ihm im Jahre 1888 gelegentlich der Aufstellung von Normen für die Beurtheilung italienischer Weine als Minimalwerth das Verhältniſs von 6 : 100 vorgeschlagen wurde. *Kb.*

Th. Omeis. Ueber die Ursachen von Differenzen bei der Extractbestimmung im Weine [3]). — Verfasser findet die vereinbarte Vorschrift zur Bestimmung des Extractgehaltes im Weine mangelhaft, da dieselbe über die Art des Eindampfens und die Gröſsenverhältnisse des Wassertrockenschrankes keine Angaben enthält, obwohl beide Punkte zur Erlangung übereinstimmender Resultate von gröſster Bedeutung sind. Aus diesen Gründen wird die nachstehende Vorschrift empfohlen: „1. Das Eindampfen des Weines auf dem Wasserbade. 50 ccm Wein, bei 15° C. gemessen, werden in der Normalplatinschale auf dem Wasserbade, welches sich im flotten Sieden befindet, so lange eingedampft, bis das Extract anfängt, schwer flüssig zu werden. Man beachte, daſs, wenn das Extract zu weit bezw. zu lange eingedampft wird, durch Verflüchtigung von Glycerin stets Verluste eintreten. 2. Das $2^1/_2$ stündige Trocknen des eingedampften Weines im Wassertrockenschrank. Man benutze nur einen solchen Trockenschrank, welcher mehrere (z. B. vier) von allen Seiten dem Wasser bezw.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 13—14. — [2]) Daselbst 1893, S. 473 u. 567; JB. f. 1893, S. 2160. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1660.

Wasserdampf ausgesetzte, somit vollständig von einander getrennte, gleich grofse Abtheilungen enthält. Der Innenraum der Abtheilungen soll nachfolgende Dimensionen haben: Höhe 6 cm, Breite und Tiefe 10 cm. Trockenschränke mit wesentlich gröfseren Innenräumen, sowie solche mit direct über einander liegenden Etagen sind für die Extractbestimmung nicht brauchbar, da mit denselben unsichere Resultate erhalten werden.“ Die nach dieser Vorschrift gefundenen Resultate zeigten gute Uebereinstimmung und differirten nicht um mehr als 0,02 Proc. *Kb.*

J. Stern und P. Hirsch. Ueber die Löslichkeit von Bleisalzen in Zuckerlösungen und eine Modification der Zuckerbestimmung in Süfsweinen [1]). — In einzelnen Fällen wurde die Beobachtung gemacht, dafs der durch Natriumcarbonat gefällte Niederschlag von Bleicarbonat sich auf weiteren Zusatz von Sodalösung wieder auflöste. Dieses abweichende Verhalten des Bleicarbonates wird durch die Gegenwart von *Lävulose* verursacht. Es zeigte sich, dafs die Süfsweine mit dem abnormen Verhalten erheblich mehr Lävulose als Dextrose enthielten, während die Lävulose in denjenigen Süfsweinen, die sich hinsichtlich des Bleiniederschlages normal verhalten, bedeutend hinter der Dextrose zurückbleibt. Zur Ausfällung des Bleis aus ersteren Weinen leiten die Verfasser Kohlensäure ein. *O. H.*

Arthur Bornträger. Verschiedene Mittheilungen über Zuckerbestimmung in Weinen. I. [2]) — Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen, dafs bei der von dem Verfasser empfohlenen Vorbereitungsmethode [3]) der *Weine* für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckertitrirung der zum Entfärben vor der Polarisation zugesetzte Bleiessig ($^1/_{10}$ Vol.) das Titrirungsresultat im Allgemeinen nicht wesentlich beeinflufst. Die vorherige Ausfällung des Bleis kann daher in der Regel unterbleiben. Nur bei der Analyse von Weinen mit weniger als 1 Proc. Zucker empfiehlt es sich, das Blei vor der Wiederherstellung des ursprünglichen Volums auszufällen, weil bei Gegenwart von verhältnifsmäfsig viel Bleiessig die Filtration vom Kupferoxydulniederschlag sehr schwer vor sich geht und der Endpunkt der Reaction schlecht zu erkennen ist, da sich bei Zusatz von Ferrocyankalium zu dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat Ferrocyanblei abscheidet. — II [4]). Gegenüber Samelson empfiehlt Verfasser nochmals seine Methode [5]), den

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 116—117; vgl. Stern u. Fränkel, JB. f. 1893, S. 855. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 236—238. — [3]) JB. f. 1889, S. 2462; f. 1891, S. 2578. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 351. — [5]) JB. f. 1892, S. 2580; f. 1893, S. 2222.

Wirkungswerth der Fehling'schen Lösung mit kalt bereitetem Invertzucker zu bestimmen. Die Vorschrift zur Bereitung der Invertzuckerlösung lautet jetzt: 4,75 bezw. 0,95 g Saccharose werden in 20 bezw. 5 ccm Wasser und 5 bezw. 1 ccm Salzsäure von 1,1 spec. Gew. aufgelöst und über Nacht stehen gelassen. Dann wird etwas Lackmustinctur zugefügt, mit Alkalilauge neutralisirt und auf 1000 bezw. 200 ccm verdünnt. Die Lösung enthält 0,5 g Invertzucker in 100 ccm. — III [1]). Zur Entfärbung zuckerhaltiger Flüssigkeiten vor der Polarisation wird häufig Bleiessig benutzt und zur Vermeidung von Störungen vor der Titrirung das Blei mit Soda oder Natriumsulfat wieder ausgefällt. Verfasser hat nun *das Verhalten von neutralem und basischem Bleiacetat gegen Natriumcarbonat, Natriumsulfat und Dinatriumphosphat* zunächst bei Abwesenheit von Zucker eingehend untersucht. Von Natriumcarbonat und Dinatriumphosphat genügen schon sehr geringe Ueberschüsse, um aus Bleizuckerlösungen oder Bleiessig das Blei bei einstündigem Stehen vollständig zu entfernen. Der kalt und unter Vermeidung überschüssigen Fällungsmittels bereitete Niederschlag von Bleizucker mit Sodalösung besteht fast ganz aus neutralem Bleicarbonat und nicht aus basischem, wie gewöhnlich angenommen wird. Es wird nur sehr wenig Kohlensäure frei. Viel überschüssiges Natriumcarbonat löst wieder etwas Blei auf; für Dinatriumphosphat gilt dies nicht. Aus Bleizuckerlösung fällt ein geringer Ueberschufs von Natriumsulfat in einer Stunde Blei so weit aus, dafs im Filtrate Ferrocyankalium und Essigsäure keinen Niederschlag von Ferrocyanblei mehr geben; doch läfst sich selbst bei grofsem Ueberschufs des Natriumsulfates und längerem Stehen im Filtrat Blei mit Schwefelammonium noch nachweisen. Bei der Ausfällung von Bleiessig mit Natriumsulfat selbst in grofsem Ueberschusse geben Ferrocyankalium und Essigsäure im Filtrate Trübungen, wenn nach einer Stunde filtrirt wird; nach längerem Stehenlassen wird die Trübung geringer und tritt nach 24 stündigem Stehen und grofsem Ueberschufs von Natriumsulfat überhaupt nicht mehr ein. Trotzdem sonach die Fällung mit Natriumsulfat niemals ganz vollständig ist, so verdient es doch vor der Soda und dem Dinatriumphosphat den Vorzug, weil jene alkalische und dieses saure Filtrate liefert und die kleine Menge Blei, welche das Sulfat in Lösung läfst, bei der Zuckertitrirung keine Störung verursacht. Auch hat man bei Anwendung des Sulfates nicht nöthig, den durch Bleiessig hervorgerufenen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 454—461.

Niederschlag zuvor abzufiltriren, während dies beim Gebrauch der Soda geschehen mufs, weil diese dem Niederschlage wieder gefärbte Substanzen entziehen würde. — IV[1]). *Das Verhalten von neutralem und basisch-essigsaurem Blei gegen kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Natrium in Gegenwart von Invertzucker.* Verfasser bestätigt die Angabe von Stern und Fränkel[2]), dafs in einer mit Bleiessig versetzten Invertzuckerlösung der mit Soda erzeugte Bleiniederschlag bei weiterem Zusatz von Sodalösung wieder verschwindet, sowie die Angabe von Stern und Hirsch[3]), dafs die Lävulose allein diese Wirkung hervorbringt, Dextrose aber unwirksam ist. Nach den Versuchen des Verfassers mit Lösungen von neutralem Bleiacetat befördert sowohl eine Erhöhung der Menge des Invertzuckers, als auch der Soda die Wiederauflösung des Bleicarbonates, das sich bei längerem Stehen der Mischung dann zum Theil wieder abscheidet. In 5- bis 10proc. Invertzuckerlösungen ist die Fällung des Bleis mit Soda auch nach 24stündigem Stehen unvollkommen, bei 2,5 proc. Lösungen genügt diese Zeit zur vollständigen Fällung; bei nur einstündigem Stehen ist letztere nur durch grofsen Sodaüberschufs zu erzielen. Auf die Fällung von neutralem essigsauren Blei mit Natriumsulfat oder Dinatriumphosphat übt die Gegenwart von Invertzucker keinen Einflufs. Aus den entsprechenden Versuchen mit Bleiessig geht hervor, dafs bei Anwesenheit von Invertzucker die Fällung des Bleis mit Soda um so unvollständiger ist, je mehr Zucker oder überschüssiges Natriumcarbonat zugegen ist. Mit Natriumsulfat ist eine vollständige Abscheidung des Bleis auch bei 24stündigem Stehen nicht zu erreichen, während Dinatriumphosphat das Blei gerade so wie bei Abwesenheit von Invertzucker schon nach kurzer Zeit vollständig ausfällt. Aus vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dafs bei der Analyse von Süfsweinen eine vollständige Entfernung des Bleis nur mit phosphorsaurem Natrium erreicht werden könnte. Dieselbe ist aber nach der I. Mittheilung bei Weinen mit mehr als 1 Proc. reducirendem Zucker überhaupt unnöthig. Bei Rothweinen und kräftig gefärbten Weifsweinen müfste vor der Anwendung von Natriumphosphat der durch Bleiessig gefällte Farblack abfiltrirt werden, weil das Phosphat wie die Soda Farbstoff auflöst. Die geringe Zunahme des Reductionsvermögens, welche der Invertzucker bei Gegenwart von Dinatriumphosphat zeigt, ist zu unbedeutend, um

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 521—528. — [2]) JB. f. 1893, S. 855. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat.

bei der Weinanalyse in Betracht zu kommen. Bei der Analyse nichtsüfser Weine hat das Natriumphosphat vor dem Carbonat und besonders dem Sulfat keinerlei Vorzug. — V [1]). *Würde sich mehr das kohlensaure oder das schwefelsaure Natrium empfehlen, wenn man nach der Ausfällung von Mosten und Weinen mit Beiessig das Blei vor den Fehling-Soxhlet'schen Titrirungen beseitigen will?* Diese Frage wird zu Gunsten des Natrium*sulfates* beantwortet, weil man bei dessen Anwendung eine Filtration erspart, leichter ein klares Filtrat erhält und die Gegenwart des Sulfates die Resultate der Zuckertitrirung nicht beeinflufst. Die Anwesenheit von Soda kann dagegen zu Fehlern führen, weil sie schon beim Stehenlassen in der Kälte das Reductionsvermögen *concentrirter* Invertzuckerlösungen vermindert, wenn auch bei verdünnten Lösungen und nicht allzu grofsen Sodamengen diese Störung unerheblich wird. Werden die Invertzuckerlösungen mit Soda *eingedampft*, so ist die Zuckerzersetzung viel bedeutender und schon bei Weinen mit 2 Proc. Zucker nicht mehr zu vernachlässigen. Um diesen Fehler zu vermeiden, müfste dem Eindampfen die Neutralisation vorausgehen, was bei der Verwendung von Natriumsulfat nicht nöthig ist. — VI [2]). Wenn man nicht erst das Filtrat vom Ausfällen des Bleis mit Soda, sondern schon Filtrat und Waschwässer vom Niederschlag mit Bleiessig durch Eindampfen auf das ursprüngliche Volum zurückführen wollte, so würde die Zuckerbestimmung ebenfalls zu niedrige Resultate ergeben. Denn sowohl *Bleizucker* als auch in höherem Grade *Bleiessig* verursachen beim *Eindampfen* mit Invertzuckerlösungen *Zuckerverluste*, die sich durch Gelbfärbung der Flüssigkeit, Ausscheidung brauner Flocken und zu niedrige Titrirungsresultate zu erkennen geben. Blofses Stehenlassen der Flüssigkeiten nach der Bleifällung, ohne einzudampfen, kann dagegen in der Weinanalyse kaum einen merklichen Fehler zur Folge haben. — VII [3]). Nach den zahlreichen mitgetheilten Versuchsreihen wurden sowohl bei blofser Anwendung von Bleiessig zur Klärung, als auch bei darauffolgender Ausfällung des Bleis mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Natrium fast stets genau die gleichen, mit dem wirklich vorhandenen sehr gut übereinstimmenden Zuckergehalte gefunden, gleichgültig, ob man die Niederschläge ausgewaschen hatte oder nicht. Auch die Anwesenheit von Kochsalz, welches nach etwaiger Inversion von Saccharose mit Salzsäure

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 554—559. — [2]) Daselbst, S. 579—582. — [3]) Daselbst, S. 583—591.

vorhanden ist, ändert nichts an diesem Resultat. Durch eine besondere Messung wurde ermittelt, dafs das Volum der Bleiessig-Sulfatfällung grofs genug sein kann, um einen merklichen Fehler zu bewirken. Wenn trotzdem bei Vernachlässigung des Niederschlagvolums die Zuckerbestimmungen nicht zu hoch ausfallen, so erklärt sich das wahrscheinlich dadurch, dafs der Bleiniederschlag eine den Fehler compensirende Zuckermenge mit niederreifst. Verfasser erklärt hiernach *das Auswaschen der Bleiniederschläge bei der Weinanalyse für unbedingt überflüssig* und empfiehlt allgemeine Abschaffung dieser umständlichen Operation. Auch bei der Analyse von Mosten könne das Auswaschen fortfallen. *O. H.*

J. A. Muller. Ueber die Bestimmung des Mannits nach der optischen Methode[1]). — Die wässerigen Lösungen des reinen Mannits sind gegen polarisirtes Licht inactiv, werden aber in Gegenwart von gewissen Mineralsäuren oder deren Salzen bekanntlich activ. Verfasser hat nun die Ablenkung der Polarisationsebene durch Mannitlösungen mit constantem Gehalt an Borax bestimmt. Das Drehungsvermögen der Mannit-Boraxlösung ändert sich mit der Temperatur. Aus den Resultaten ist eine Tabelle berechnet, welche den Gehalt an Mannit aus der Ablenkung ersehen läfst. Diese Methode wird indessen bei einem Gehalt von mehr als 5 g pro 50 ccm illusorisch und ferner sind die Bestimmungen nur genau, wenn der Mannit nicht mit Körpern gemischt ist, deren Rotationsvermögen durch die Gegenwart von Borax beeinflufst wird oder die die Einwirkung des Borax auf Mannit beeinflussen. Weiterhin ist die Wirkung verschiedener normaler Bestandtheile des Weins auf die Bestimmung festgestellt worden. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Hieraus ist ersichtlich, dafs die im Weine vorkommenden Zuckerarten durch Gährung zerstört und die gefärbten Flüssigkeiten mit Thierkohle und Bleisubacetat behandelt werden müssen, behufs Entfernung der Wein- und Aepfelsäure. Für die Anwendung dieser Methode auf Weine mufste schliefslich noch die Identität des Mannits im Weine mit dem der Manna festgestellt werden. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate ergaben: 1. dafs die beiden genannten Mannitsorten in der That identisch sind, und 2. dafs es in den untersuchten Weinen aufser Mannit keine beträchtlichen Mengen von in Wasser und Alkohol in der Kälte löslichen, durch Bleisubacetat nicht fällbaren Zuckerarten gab. In einer späteren Mittheilung[2]) berichtet Verfasser über die Einzelheiten.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 329—336. — [2]) Daselbst, S. 1073—1081.

die bei der optischen Bestimmung des Mannits im Weine eingehalten werden müssen. *Kb.*

L. Aslanoglou. Die sauren Bestandtheile der Weine[1]. — Neben der Essig- und Weinsäure sind bekanntlich im Weine meist noch andere Säuren enthalten, deren Vorkommen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen ist, so mag die Bernsteinsäure als eines der Producte der gewöhnlichen Alkoholgährung, Buttersäure aus verschiedenen Krankheiten des Weins, Aepfelsäure aus unreifen Trauben, Citronensäure als Folge eines Zusatzes anderer Fruchtsäfte hineingelangen. Die Säuren existiren in den Weinen in drei Formen und zwar in freiem Zustande, als Ester oder als Kali bezw. Kalksalze. Verfasser bestimmt die Säuren in folgender Weise: In 100 ccm Wein bestimmt man die Schwefelsäure. Hierauf fällt man in 550 ccm die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat wird in zwei Theile getheilt und zum Syrup eingedampft. Zu jedem Rückstand fügt man das dreifache Volumen verdünnten Alkohol (proofspirit = Alkohol von 49,3 Gew.-Proc.) und läfst 12 Stunden stehen. Es fallen hierdurch Kaliumbitartrat und Calciumbimalat aus. Die Niederschläge werden gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Gewichte beider Theile müssen gleich sein. Nunmehr entzieht man dem einen Theil das Calciumbimalat durch sechsmaliges Waschen mit je 10 ccm einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Kaliumbitartrat und dem anderen Theil das Kaliumbitartrat durch eine eben solche Lösung von Calciumbimalat. Die Rückstände werden mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Behufs Feststellung aller organischen Säuren bestimmt man zunächst genau die Alkalität der Asche in 50 ccm Wein und füge nun zu 7 bis 8 Liter desselben die aus dem vorhergehenden Versuche festgestellte Menge Schwefelsäure zu, so dafs alle organischen Säuren in freiem Zustande vorhanden sind, dann destillire man neun Zehntel mit Wasserdampf ab, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat neutralisire man mit *n*-Lauge und verdampfe nach Zusatz einer weiteren, gemessenen Menge Lauge bis zu 250 ccm. Nunmehr sättige man die überschüssig zugegebene Menge Lauge und aufserdem ein Vierzigstel der zur Neutralisation verbrauchten Menge mit Schwefelsäure ab und destillire. Nach Duclaux geht zuerst die *Valeriansäure* über. Es wurden 5 mg pro Liter ge-

[1] Chem. News 70, 176—178.

funden. Dieselbe kann durch Baryt neutralisirt, verdampft, bei 130° getrocknet, mit Schwefelsäure wieder abgeschieden und nochmals destillirt werden. Die übrigen flüchtigen Säuren werden durch successives Neutralisiren mit Schwefelsäure und Destilliren getrennt. Die Menge der flüchtigen Säuren beträgt im Durchschnitt 0,15 bis 0,3 Proc., von der über neun Zehntel Essigsäure und der Rest Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Spuren von höheren Säuren sind. Weine, die viel Kohlensäure enthalten, werden zweckmäfsig durch Bewegen und einen Luftstrom davon befreit. Der Destillationsrückstand wird zweimal mit Alkohol ausgekocht. Die Lösung enthält dann alle nicht flüchtigen organischen Säuren. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Verdampfen des Rückstandes im Vacuum über Schwefelsäure wird der erhaltene Syrup mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2½ Thln. Aether extrahirt. Die Lösung enthält nur *Bernsteinsäure* und *Glycerin*. Nach dem Verdampfen des Aethers und Alkohols wird mit titrirter Barythydratlösung neutralisirt und von Neuem mit Alkohol-Aether extrahirt. Das gelöste Glycerin wird nach Entfernung des Aether-Alkohols gewogen. Desgleichen kann das in Alkohol unlösliche Baryumsuccinat gewogen werden. Der von Bernsteinsäure freie Rückstand wird mit Kalkwasser in der Kälte neutralisirt, wobei sich krystallinisches *Calciumtartrat* abscheidet, das gewogen werden kann. Das Filtrat wird eine Stunde lang gekocht, zur Fällung des *Calciumcitrates*, das heifs filtrirt, zuerst mit heifsem Wasser, dann mit 25 Proc. Alkohol gewaschen und schliefslich gewogen wird. Diesem Filtrat, das auf etwa 200 ccm verdampft wird, fügt man absoluten Alkohol zu, filtrirt nach einer Stunde das *Calciummalat* ab und wägt es. Die einzelnen Niederschläge werden zweckmäfsig noch einmal auf die entsprechenden Säuren geprüft. *Kb.*

M. Ackermann. Ueber die Bestimmung von Weinsäure in Süfsweinen nach Berthelot und Fleurieu [1]). — Das Verfahren ist bei Süfsweinen nicht ohne Weiteres anwendbar, da auf Zusatz von Aether-Alkohol mit dem zuckerhaltigen Niederschlag Weinsäure niedergerissen wird. Wird hingegen der Zucker nach Abdunsten des Alkohols durch Hefe vergohren, so kann die Weinsäure wie in der gewöhnlichen Weise bestimmt werden. *Fr.*

Eduard László. Bestimmung der Phosphorsäure in Süfsweinen [2]). — Die Phosphorsäure in den Süfsweinen läfst sich nach den Versuchen des Verfassers auch durch Molybdänsäure

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 85. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1771.

quantitativ fällen. Die Bestimmung dieser Säure wird dadurch einfacher, rascher ausführbar und ebenso genau, als nach der seither üblichen Methode von Fresenius, wonach das Extract der Süſsweine zuerst mit Soda und Salpeter verascht und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt wurde. Auch bei nichtsüſsen Weinen ist die directe Fällung mit Ammoniummolybdat anwendbar. Hieraus läſst sich folgern, daſs sämmtliche Phosphorsäure im Weine in einfacher Form vorhanden ist, daſs daher organische Phosphorverbindungen nicht oder aber in nicht nachweisbarer Menge vorhanden sind, wofür weiterhin auch die directe quantitative Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur spricht. Letzterer Niederschlag eignet sich jedoch wegen seiner schleimigen Beschaffenheit und des hierdurch bedingten lästigen Filtrirens weniger für die Praxis. *Kb.*

Barth. Ueber Aschengehalte der 1893er Weine und die Ausführung der Aschenbestimmung [1]). — Der mehrfach festgestellte auffallend geringe Aschengehalt der 1893er Weine ist auch in den Elsaſs-Lothringer Weinen constatirt worden. Als Ursache hierfür wird ungenügende Feuchtigkeitsaufnahme und die den Reifeproceſs beschleunigende Hitze angenommen. Zur Aschenbestimmung wird bemerkt, daſs eine zu lange Berührung der glühenden Extractkohle mit den Alkalicarbonaten eine Reduction derselben bewirkt, wodurch unvermeidliche Verluste entstehen müssen. Im Hinblick darauf soll der Extract nicht angezündet, sondern bei kleiner Flamme völlig verkohlt und dann die Kohle vor dem vollständigen Verbrennen mit heiſsem Wasser ausgelaugt werden. *Kb.*

E. Ludwig. Ueber leicht ausführbare Methoden der Nachweisung von Theerfarbstoffen in gefärbten Weinsorten [2]). — In Folge der Beobachtung, daſs die in den Zollämtern übliche Methode zum Nachweis der Theerfarbstoffe in den Weinen nicht in allen Fällen ausreicht, wird empfohlen, dieser Methode noch das Cazeneuve'sche Verfahren anzufügen, dessen Werth an reinen und durch verschiedene Theerfarbstoffe verfälschten Weinen mit gutem, wenn auch nicht unbedingt verläſslichem Erfolge geprüft wurde, da sich eine geringe Anzahl der Theerfarben auch hiermit nicht feststellen lieſs. Der Gang der Untersuchung wäre demnach folgender: Die zu prüfenden Weine werden nach Zusatz von Bleiessig zunächst mit Amylalkohol geschüttelt. Bei verfälschten Weinen ist der Alkohol durch die Aufnahme des Farbstoffes nach

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. [5] 1, 166—168; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 978—979. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 191—192; vgl. Oesterr. Sanit.-Wesen 1894, Nr. 28; Hyg. Rundschau 4, 1089—1090.

der Entmischung gefärbt. Wenn nun diese Prüfung resultatlos bleibt, sollen 10 ccm Wein mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und dann durch ein dreifaches Filter gegossen werden; falls das klare Filtrat roth gefärbt ist, so beweist dies die Anwesenheit von Theerfarbstoffen, denn Naturweine geben nach dieser Behandlung mit Quecksilberoxyd ein farbloses oder schwach gelbliches Filtrat. *Kb.*

L. Sostegni und F. Carpentieri. Ueber die Methode von Arata zur Bestimmung der künstlichen Farbstoffe im Weine [1]). — Das von Arata im Jahre 1887 [2]) vorgeschlagene Verfahren zum Nachweis der organischen Farbstoffe in Weinen durch Fixirung derselben auf Wolle ist inzwischen mehrfach modificirt worden. Die Verfasser theilen nun ihre in dieser Richtung unternommenen Versuche mit. Die verschiedenen Wollsorten absorbiren die Farbstoffe nicht in gleicher Weise. Es wurden gewöhnliche weifse Wolle, feine weifse Stickwolle und Ziegenwolle geprüft, von denen sich die beiden letzteren als die besten erwiesen. Auch haben die mit Soda entfetteten Wollsorten bessere Resultate ergeben, als die mit Aether entfetteten. Ferner beeinflufst die Concentration der Salzsäure das Resultat; am zweckmäfsigsten für die Versuche ist eine Menge von 2 bis 4 ccm einer 10 proc. Salzsäure. In der Annahme, dafs auch unverfälschte Weine die Wolle färben könnten, wurde eine grofse Reihe von Versuchen mit alten und jungen, stark und schwach gefärbten Weinen verschiedener Herkunft ausgeführt. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten ist ersichtlich, dafs bei reinen Weinen die Wolle fast kaum oder nur schwach gelb bis orange gefärbt wird. Nur einige Weine von Avellino geben eine schwache, schmutzig rosa Färbung, die aber leicht von der reinen rosa Färbung bei verfälschtem Weine zu unterscheiden ist. Um nun weiterhin das Verhalten der im Weine gelösten organischen Farbstoffe gegen Wolle zu prüfen, wurden 200 ccm eines mit 2 mg Farbstoff pro Liter gefärbten Weines zur Entfernung des Alkohols gekocht, dann mit Salzsäure versetzt und nach Zugabe von etwas Wolle weitere fünf Minuten gekocht. Die ausgewaschene gefärbte Wolle wurde nun mit 50 ccm Wasser und 2 ccm Ammoniak fünf Minuten erwärmt. Aus der erhaltenen Lösung wurde der Farbstoff nach dem Ansäuern mit Salzsäure von Neuem auf mit Aether gewaschene Wolle niedergeschlagen und letztere getrocknet. Die Farbstoffe und die damit erzielten Resultate waren folgende:

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, II, 151—163. — [2]) JB. f. 1887, S. 2489.

Vinolin	rosa-violett,	Safranin	schwach rosa,
Bordeaux-Roth .	ebenso,	Tropäolin 000 . .	orange,
Ponceau	rosa,	Tropäolin 00 . .	strohgelb,
Fuchsin	schmutzig weifs,	Corallin	schmutzig weifs.

Um nun auch über die Natur des Farbstoffes Näheres zu erfahren, wurde die gefärbte Wolle mit verdünntem Ammoniak extrahirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit folgenden Reagentien geprüft: concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, concentrirte Salpetersäure, 10proc. Kalilauge, Ammoniak von 21° B., Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Bezüglich der hierbei erhaltenen Resultate mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Es sei nur bemerkt, dafs Schwefelsäure stets Salzsäureentwickelung veranlafste, und dafs Fuchsin wie Corallin unter den angegebenen Umständen nicht von der Wolle fixirt und in Folge dessen auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden können. Schliefslich wird noch über die nicht unbedeutende Absorption von Salzsäure durch Wolle berichtet. Verfasser zieht aus seinen Untersuchungen den Schlufs, dafs die modificirte Methode von Arata zur Bestimmung der Farbstoffe im Weine immer befriedigende Resultate giebt; wenn indessen die Wolle nicht völlig weifs oder schwach roth bis orange gefärbt ist, dann ist es empfehlenswerth, den Farbstoff nach obiger Methode mit verdünntem Ammoniak zu extrahiren, das Filtrat zu verdampfen und mit dem Rückstande die genannten Reactionen auszuführen. *Kb.*

Rinzaud. Künstlich gefärbte Weine [1]). — Natriumsuperoxyd zerstört den Weinfarbstoff dauernd, verändert aber Theerfarbstoffe nur vorübergehend, indem es als Alkali wirkt. Säuert man daher den mit Natriumsuperoxyd entfärbten Wein mit Essigsäure schwach an, so erscheint bei künstlicher Färbung die rothe Farbe wieder, bei Naturweinen nicht. *Smdt.*

Rinzaud. Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf die natürlichen und künstlichen Farbstoffe der Weine [2]). — Verfasser hat Weine verschiedener Herkunft mit Natriumsuperoxyd behandelt. Es entwickelte sich dabei Sauerstoff und zwar je nach dem Säuregehalt mehr oder weniger rasch. Gleichzeitig nimmt der Wein eine dunkelbraune, dann gelbliche und schliefslich schwach gelbliche Färbung an. Der Farbstoff des Weins wird also vollständig zerstört. Bei einem Ueberschufs von Natriumsuperoxyd bildet sich ein in Säure löslicher Niederschlag.

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 148. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 17—19.

5 ccm Wein, versetzt mit	0,25 g Na_2O_2,	werden	entfärbt	nach	5	Minuten	
	0,2 „	„	„	„	15	„	
	0,1 „	„	„	„	30	„	
	0,05 „	„	„	„	2	Stunden	
	0,01 „	„	„	„	5	Tagen	
	0,005 g	„	„	„	8	„	unvollständig.

Die Versuche mit einer Lösung von 4 g reinem Oenolin in 1000 ccm mit Weinsäure angesäuertem Alkohol ergaben dieselben Resultate. Die Untersuchung wurde weiterhin ausgedehnt auf die Derivate des Fuchsins und einige Sulfosäuren, wie Fuchsin, Fuchsin S, Nitrat und Acetat des Parafuchsins, sowie auf Azoverbindungen und ihre Derivate, wie Orange I, Ponceau, Xylidinroth und ferner auf Methylenblau, Azoflavin, β-Naphtolgelb und Safranine. Die Derivate des Rosanilins werden zwar entfärbt, aber nur durch das sich bildende Natriumhydroxyd, denn auf Zusatz von Salzsäure erscheint die Färbung wieder. Die Azoverbindungen werden unter den bei der Prüfung eingehaltenen Bedingungen durch Natriumsuperoxyd nicht verändert. Im Hinblick auf diese Resultate haben die Verfasser diese Methode so ausgebildet, um mit Hülfe derselben die dem Weine häufig zugesetzten organischen Farbstoffe zu erkennen. Zu diesem Zweck versetzt man 5 ccm Wein mit 0,1 bis 0,15 g Natriumsuperoxyd, läfst 20 Minuten stehen und übersättigt darauf schwach mit Essigsäure. Wenn hierbei der Wein entfärbt wird, enthält er keine der genannten Farbstoffe, bleibt jedoch die Färbung bestehen, so ist er mit Rosanilin- oder Azofarbstoffen verfälscht. Die vegetabilischen Farbstoffe verhalten sich wie Oenolin und können demgemäfs mit Natriumsuperoxyd nicht nachgewiesen werden. *Kb.*

L. Briand. Ueber die Auffindung des Abrastols im Weine[1]). — Man fügt zu 50 ccm Wein 1 ccm reine Schwefelsäure und dann 25 g Bleisuperoxyd, schüttelt fünf Minuten und filtrirt. 40 ccm des Filtrates schüttelt man mit 1 ccm Chloroform, das sich bei Anwesenheit von Abrastol gelb färbt. Der beim Verdampfen des Chloroforms bleibende gelbe, krystallinische Rückstand wird auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure prächtig grün. Die Gelbfärbung des Chloroforms tritt noch deutlich bei einem Gehalt von 0,01 g Abrastol pro Liter Wein auf, während die mit Schwefelsäure hervorgerufene Grünfärbung des Rückstandes nur bei einem Gehalt von mindestens 0,02 g Abrastol pro Liter Wein gut sichtbar ist. Diese geringen Mengen sind indessen als Fälschungen ohne Belang. *Kb.*

[1]) Compt. rend. **118**, 925—926.

M. Sanglé Ferrière. Nachweis des Abrastols in Weinen[1]. — Abrastol ist identisch mit Asaprol. Es liefert mit Eisenchlorid eine schöne blaue Farbenreaction, die aber im Weine nicht ausführbar ist. Eine Entfärbung des Weines mit Thierkohle ist nicht angängig, da diese das Abrastol zurückhält; auch durch Aether und Benzin kann es nicht isolirt werden, da es darin unlöslich ist. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure wird es in Calciumsulfat, Schwefelsäure und β-Naphtol gespalten; diese Reaction kann zum Nachweise dienen. 200 ccm Wein werden unter näher angegebenen Bedingungen mit Salzsäure behandelt. Das β-Naphtol wird mit Benzin ausgeschüttelt und nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in Chloroform gelöst. Mit etwas Aetzkali gekocht, färbt sich das Chloroform blau, grün, gelb; sind nur Spuren β-Naphtol vorhanden, so färbt sich das Chloroform grünlich, das Aetzkali blau. Es können so 0,1 g Abrastol im Liter Wein nachgewiesen werden. Abrastol beeinflufst die Schwefelsäurebestimmung im Weine nicht. *Smdt.*

M. Mansfeld. Die Untersuchung der Spirituosen[2]. — Es empfiehlt sich, eine Kostprobe vorzunehmen, wozu stark alkoholhaltige Spirituosen auf etwa 30 Vol.-Proc. zu verdünnen sind. Die chemische Untersuchung hat sich zu erstrecken auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Alkohols, des Extractes. Ist letzterer dünnflüssig, so ist er mit Kaliumbisulfat auf Glycerin zu prüfen. In der Asche ist event. der Kalkgehalt (Brunnenwasser) und Kupfer zu bestimmen. Zucker wird polarimetrisch ermittelt, Stärkezucker mit Fehling'scher Lösung. Tannin ist mit Eisenchlorid oder Eiweifs, Karamel mit Paraldehyd nach Amthor nachzuweisen. Theerfarben können nach Zusatz von Ammoniak mit Amylalkohol ausgeschüttelt, durch Schwefelsäure von Zucker befreit und durch nochmalige Amylalkohol-Ausschüttelung isolirt werden; saure Theerfarbstoffe werden durch Ausfärben abgeschieden. Der Rückstand von der Alkoholdestillation darf an Amylalkohol keine bitter schmeckenden Stoffe abgeben; anderenfalls sind gesundheitsschädliche Bitterstoffe zugesetzt worden. Die genauere Untersuchung auf derartige Körper erfolgt nach Dragendorff. Ein Theil des Branntweins wird destillirt und das Destillat auf genau 50 Vol.-Proc. Alkohol gebracht. In diesem Destillat werden bestimmt: Die Aldehyde colorimetrisch mit fuchsinschwefliger Säure, Furfurol colorimetrisch mit essigsaurem Anilin, das Fuselöl nach Röse oder dem näher ange-

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 185. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 306—311.

gebenen Pariser Verfahren. Die Estermenge wird nach dem Verseifen mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge auf titrimetrischem Wege ermittelt. Im Rückstande von der zweiten Alkoholdestillation werden die Basen nach Kjeldahl oder Wanklyn bestimmt. Ist Blausäure vorhanden, so wird die Menge derselben colorimetrisch mit Kupfersulfat und Guajakharzlösung festgestellt oder titrimetrisch, indem die Destillationsrückstände mit Phosphorsäure nochmals destillirt werden und in dem in alkalischem Wasser aufgefangenen Destillat der Gehalt an Blausäure mit $^1/_{50}$-Normal-Silberlösung und Salzsäure als Indicator ermittelt wird. Benzaldehyd wird aus einer mit Wasser verdünnten Probe mit Aether und Natriumbisulfat isolirt. Zum Schlufs sind ein Schema eines Analysenbefundes und Anhaltspunkte für die Beurtheilung gegeben. *Smdt.*

Alfred Ashby. Ueber die Bestimmung des denaturirten Spiritus (methylated spirit) in Tincturen, Spirituosen oder anderen Substanzen [1]). — Nach einer Besprechung der seither üblichen Methoden zur Bestimmung des Holzgeistes berichtet Verfasser über ein von ihm seit vier Jahren angewandtes Verfahren, das auf der Reaction des Acetons mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Ammoniak beruht (Rothfärbung). Verfasser glaubt aber, dafs diese Reaction auch von anderen Bestandtheilen des Holzgeistes herrühren kann, da die Farbe intensiver ist, als mit reinem Aceton. Man verwende eine frisch bereitete, 1 proc. Lösung des Nitroprussidnatriums, mische dieselbe mit gleichen Theilen der zu prüfenden Substanz oder Destillat, füge einige Tropfen Ammoniak hinzu und beobachte nach 10 bis 15 Minuten die Farbe, welche zweifellos roth sein mufs, wenn Aceton oder Holzgeist zugegen sein soll. Andere, orange bis braune Färbungen sind unzuverlässig. Bei Anwesenheit von Ammoniumsulfid ist mit Soda oder Pottasche zu destilliren und das Destillat zu prüfen. Der gewöhnliche, mit Calciumchlorid gereinigte Methylalkohol giebt die genannte Farbenreaction ebenfalls, der aus Wintergrünöl dargestellte dagegen nicht. Methylacetat veranlafst nur eine schwache Purpurfärbung. Furfurol und Acetal geben keine Reaction. Von 25 Proben Holzgeist verschiedener Herkunft aus England, Schottland und Irland haben 21 die Färbung hervorgerufen, woraus Verfasser den Schlufs zieht, dafs, wenn das Destillat einer alkoholischen Flüssigkeit die genannte Rothfärbung zeigt, die Gegenwart von methylated spirit mit Sicherheit angenommen werden darf. *Kb.*

---

[1]) Analyst 19, 265—273.

J. Bersch. Ueber die Bestimmung des Werthes von Cognac mittelst der chemischen Analyse[1]). — Nach Ansicht des Verfassers ist die analytische Chemie der Aufgabe einer exacten Analyse des Cognacs und einer zutreffenden Beurtheilung seines Werthes nicht gewachsen. Für forensische Fälle fordert er, daſs der Cognac „so weit als möglich“ analysirt und gleichzeitig dem Geschmacke und Geruche nach geprüft werde. Im Ganzen decken sich die Ansichten des Verfassers mit denjenigen von Eug. Sell und W. Fresenius. *Kb.*

Victor Vedrödi. Die Erkennung und Beurtheilung des echten Zwetschgenbranntweins[2]). — Der echte Zwetschgenbranntwein enthält Fuselöl, welches durch Zusatz von 50 Proc. Wasser abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Der Verdunstungsrückstand zeigt die Eigenschaften des natürlichen Bittermandelöls. Zur Untersuchung bestimmt man das specifische Gewicht, den Alkoholgehalt, den Cyanwasserstoff nach den üblichen Methoden; Benzaldehyd wird mit Phenylhydrazin nachgewiesen. Eine Probe wird auf ihre Trübungsfähigkeit mit Wasser untersucht. Echte Branntweine enthalten ca. 0,006 Proc. Blausäure; Verschnitte zeigen sehr geringe Spuren davon und Kunstproducte enthalten gar keine Blausäure. Den Geruch verdanken die beiden letzten Arten einem Zusatz von Benzaldehyd. *Smdt.*

M. Glasenapp. Ueber eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Fuselöls im Spiritus nach dem Röse'schen Verfahren[3]). — Enthält der Sprit freie Kohlensäure gelöst, so können dadurch Fehler bei der Fuselölbestimmung bedingt werden, indem einerseits die Kohlensäure das specifische Gewicht des Alkohols und seiner Mischungen mit Wasser vergröſsert, andererseits das des Chloroforms vermindert. Namentlich durch den letzteren Umstand werden Fehler in die Bestimmung gebracht, indem die Steighöhe eine zu groſse wird. Der Gehalt an Fuselöl kann so bis dreimal so groſs gefunden werden, als er wirklich ist. Kohlensäurehaltige Sprite sind daher vor der Fuselölbestimmung entweder durch entsprechende Mengen Kalkwasser oder durch längeres Erhitzen am Rückfluſskühler oder endlich durch Destillation über Alkali von der Kohlensäure zu befreien. Um gute Resultate zu erhalten, wird ferner empfohlen, die Schüttelgefäſse vor der Benutzung

[1]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 45—49; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 700. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 189—190. — [3]) Zeitschr. Spirit.-Industr. 17, 169—170.

eine Stunde lang mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt stehen zu lassen. *Smdt.*

Bardy und Béqard. Bestimmung der flüchtigen Oele in den Alkoholen [1]). — Es ist die qualitative und quantitative Bestimmung angegeben, deren Einzelheiten jedoch in dem Original eingesehen werden müssen. *Kb.*

J. Regensburger. Anwendung physikalischer Methoden zur Beurtheilung von Bier [2]). — Verfasser hat versucht, durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen des durch Destillation aus dem Bier gewonnenen und auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllten Alkohols, sowie des ebenso behandelten Destillationsrückstandes Alkohol und Extract im Bier zu bestimmen. Er fand, dafs die Summe der beiden Erniedrigungen kleiner ist, als die Gesammterniedrigung des von Kohlensäure befreiten Bieres, ferner dafs die Alkoholmenge wegen der mit in das Destillat übergehenden Säuren zu hoch, die Extractmenge hinreichend genau ermittelt werden kann. Dextrin bestimmte er durch Feststellung des Gefrierpunktes des von Alkohol befreiten Bieres vor und nach der Inversion. Zusätze von Natriumphosphat, Chlornatrium und Magnesia erhöhen die elektrische Leitfähigkeit des Bieres wesentlich. Biere, die eine abnorm hohe Leitfähigkeit zeigen, sind deshalb einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. *Smdt.*

H. Tornoë. Studien über das Ebullioskop und seine Anwendung zur Alkoholbestimmung im Bier [3]). — Der Apparat unterscheidet sich von dem von Vidal und Maligaud angegebenen Instrument nur dadurch, dafs die bewegliche Centesimaleintheilung durch eine Centigradeintheilung auf der Thermometerröhre ersetzt ist, wodurch eine genaue Compensation der Fehler des Calibers des Thermometers ermöglicht ist. Man bestimmt den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit durch Beobachtung des Siedepunktes von reinem Wasser und der fraglichen Flüssigkeit und kann aus der Differenz dieser Siedepunkte den Gehalt berechnen. Diese Differenz ist unabhängig vom Atmosphärendruck, abhängig dagegen von der Gröfse des Instruments, bei demselben Instrument jedoch in so engen Grenzen schwankend, dafs der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigt werden kann. Die Beziehungen zwischen Alkoholgehalt und Siedepunktserniedrigung ergeben sich aus folgender Tabelle.

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 63; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 305. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 217—219. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 11, 116—120.

Gew.-Thle. Alkohol auf 100 Thle. Wasser	Erniedrigung des Siedepunktes	Gew.-Thle. Alkohol auf 100 Thle. Wasser	Erniedrigung des Siedepunktes
1,0	1,19°	6,0	6,06°
1,5	1,74°	6,5	6,46°
2,0	2,30°	7,0	6,84°
2,5	2,84°	7,5	7,21°
3,0	3,35°	8,0	7,57°
3,5	3,84°	8,5	7,91°
4,0	4,32°	9,0	8,23°
4,5	4,78°	9,5	8,54°
5,0	5,22°	10,0	8,84°
5,5	5,65°		

Bei der Bestimmung des Alkohols im Bier machen sich Schwierigkeiten geltend, welche ihren Grund darin haben, dafs das Bier keine reine Mischung von Alkohol und Wasser ist, sondern dafs die Extractstoffe ebenfalls den Siedepunkt beeinflussen, wodurch dann das Resultat meist zu hoch ausfällt. Diese Beeinflussung fällt um so weniger ins Gewicht, je alkoholreicher die Flüssigkeit ist. Man kann aber den Alkohol durch Destillation von dem Extract trennen und zum Destillat bis zum ursprünglichen Gewicht Wasser hinzusetzen, dann ist der Extract nicht einfach entfernt, sondern durch eine gleiche Menge Wasser ersetzt. Nehmen wir nun an, in einem Biere wären v g Wasser, A g Alkohol und E g Extract, bezeichnet ferner a den Procentgehalt an Alkohol, p die Menge alkoholischer Flüssigkeit, welche als Lösungsmittel des Extractes dient, e den Procentgehalt an Extract, so ist

$$a = 100\frac{A}{A+v+E};\ p = 100\frac{A}{A+v};\ e = 100\frac{E}{A+v+E}$$

oder

$$\frac{a}{p} = \frac{A+v}{A+v+E} = 1 - \frac{E}{A+v+E} = 1 - \frac{e}{100};\ a = p - \frac{pe}{100}.$$

Die Richtigkeit der Annahmen, auf welchen diese Berechnung aufgebaut sind, wurde durch 16 Analysen bestätigt. Die Gröfse e berechnet sich aus der Dichte des Bieres. Bezeichnet man mit Sb das specifische Gewicht des Bieres, mit Sp das einer Mischung von Alkohol und Wasser, welche als Lösungsmittel des Extractes dient, ferner mit S das specifische Gewicht der wässerigen Extractlösung, die so viel enthält wie das Bier, so ist $Sb - Sp = S - 1$ oder $S = 1 + Sb - Sp$. Das Bier sei nun zusammengesetzt aus

A Gew.-Thln. Alkohol, V Gew.-Thln. Wasser und E Gew.-Thln. Extract. Der Alkoholbestimmungsapparat giebt direct die Menge Alkohol in $A + V$ mit dem specifischen Gewicht Sp. Das specifische Gewicht des Bieres zeigt ein Densimeter an. Man kann also aus letzterer Formel das specifische Gewicht der wässerigen Extractlösung S berechnen, woraus man mit Hülfe einer Tabelle den Extractgehalt ermittelt. Zahlreiche Analysen ergaben die Richtigkeit dieser Berechnungen, die durchschnittlichen Abweichungen betrugen 0,038 Proc. *B.*

M. Delbrück. Die physiologische Methode der Eiweifsbestimmung für Würze und Bier und ihre praktische Bedeutung[1]. — Die Würze wird mit Hefe (bis zu 3 Proc.) versetzt und durch erhöhte Temperatur und Luftwechsel Schnellgährung eingeleitet. Nach fünf bis neun Stunden ist alles für die Hefe verdauliche Eiweifs aus der Würze herausgeholt; es läfst sich also auf diese Weise ermitteln, wie viel von dem in der Würze vorhandenen Eiweifs der Hefe als Nährstoff dient und wie viel für diesen Zweck nicht verwendbar ist. Durch Vorwärmen der Maische auf 42 bis 44° löst sich eine erhebliche Menge von Eiweifs auf, das nach den angestellten Versuchen der Hefe als Nahrung dient. Werden alle verdaulichen Eiweifsstoffe bei der Gährung herausgenommen, so mufs das Bier haltbar werden, weil sich neue Hefe nur beim Vorfinden von Nährstoffen entwickelt. *Ld.*

H. Schjerning. Ueber die quantitative Trennung der in Bierwürze enthaltenen amorphen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen[2]. — Die Würze enthält wirkliche Albuminkörper, Hemialbumosen und Peptone; aber die quantitative Trennung derselben läfst viel zu wünschen übrig. Mit den gewöhnlichen Proteïnfällungsmitteln, auch mit Natronlauge und Barytwasser giebt die Würze Niederschläge. Untersucht wurden die Fällungen mit Natronlauge, Barytwasser, Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat, Uranacetat und Phosphorwolframsäure und es wurden die Beziehungen der einzelnen Fällungen zu einander ermittelt, so z. B. wird die Natronfällung durch Barytwasser, Phosphorwolframsäure und Uran vollständig gefällt. Die Natronfällung besteht aus Magnesiumammoniumphosphat und Calciumphosphat, die Barytfällung besteht aus einem nucleïnartigen Spaltungsproducte von saurem Charakter, die Bleiacetatfällung enthält unverändertes Mucedin oder ein Acidalbumin, die Ferriacetatfällung ein Pro-

[1] Wochenschr. Brauerei 1893, Nr. 30; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 846. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 33, 263—299.

pepton, die Uran- bezw. Phosphorwolframsäurefällung wirkliche Peptone. *Ld.*

F. Gaulter. Auffindung von Saccharin im Bier[1]). — Verfasser constatirt, dafs das im Bier vorhandene Hopfenharz mit Resorcin die gleiche Farbenreaction (Fluorescenz) giebt, wie Saccharin, so dafs bei der Löslichkeit des Harzes in Aether der Nachweis des Saccharins durch Börnstein's Reaction unsicher wird. Daher empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren: Das zu Syrupconsistenz eingedampfte Bier wird mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 95 procentigem Alkohol verrührt. Die klare alkoholische Lösung wird decantirt, zum Syrup eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Der aus Harz und Saccharin bestehende Rückstand des Aetherextractes wird mit Wasser ausgekocht. Der wässerige Auszug hinterläfst beim Eindampfen Saccharin als krystallinische, gelbliche Masse. *O. H.*

J. Wauters. Das Saccharin, seine Verwendung zum Süfsen des Bieres und sein Nachweis in den Nahrungsmitteln[2]). — Verfasser theilt mit, dafs in Belgien Saccharin sehr häufig betrügerischer Weise zum Süfsen der Hausbiere „faro" und „lambic" verwendet werde. Bei faro-Bier genügt meistens eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, um einen Saccharinzusatz zu erkennen, da letzterer dasselbe bis zu 1,006 herabdrückt, während die mit Rohrzucker präparirten Biere ein spec. Gew. von 1,016 bis 1,024 haben. Bei den lambic-Bieren, deren Dichte überhaupt sehr schwankt, ist diese Prüfungsmethode nicht anwendbar. Von den chemischen Untersuchungsmethoden empfiehlt Verfasser das Extractionsverfahren von Bruylants[3]). Nach der Extraction wird es an seinem süfsen Geschmack erkannt, oder nach Schmidt mittelst Aetzkali in Salicylsäure übergeführt. *O. H.*

Aether und Ester. — Schobig. Ueber Aether[4]). — Die Mittheilung bezieht sich auf die Prüfung des Aethers nach der Methode der Pharm. germ. III. Verfasser bemerkt, dafs eine längere Beobachtung der Reaction bei der Kaliumjodidprobe stets Unsicherheit veranlasse in Folge der Zersetzbarkeit der Kaliumjodidlösung. Auch bei der Aetzkaliprobe werden verschiedene Resultate erhalten, je nachdem man ein rauhes, unebenes oder ein völlig glattes Stück Aetzkali verwendet. Im Gegensatz zu Vulpius konnte Verfasser feststellen, dafs ein Alkoholzusatz von

---

[1]) Rev. intern. falsif. 8, 47; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 175. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1894, S. 774—782; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 818. — [3]) JB. f. 1889, S. 2577. — [4]) Apoth.-Zeitg. 9, 210—211; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 832.

2 Proc. die Zersetzung des Aethers durch das Licht weder verhindert, noch verzögert. Für die Einführung einer neuen Sorte von Aether zur Narkose liege somit kein Grund vor. *Kb.*

Adrian. Ueber die Verunreinigungen, die sich im officinellen Aether vorfinden können [1]). — Nach Barugter wird die Anwesenheit des Aldehyds im Aether daran erkannt, dafs Stücke von Kaliumhydroxyd sich beim Schütteln mit Aether dunkel färben. Diese Reaction ist jedoch zum Nachweis von Spuren des Aldehyds nicht ausreichend. Verfasser hat den im Aether fast stets vorkommenden Aldehyd mit Ammoniak als Aldehydammoniak gefällt, welches in trockenem Aether unlöslich ist, und empfiehlt auch diese Methode zur Reinigung des officinellen Aethers. Zu diesem Zwecke leitet man in neutralen, reinen Aether trockenes Ammoniakgas unter Kühlung ein, filtrirt, neutralisirt den Ueberschufs von Ammoniak mit reiner Schwefelsäure, filtrirt wieder, bindet die Schwefelsäure mit Kaliumcarbonat und destillirt. Die Verunreinigungen, auf die der gewöhnliche Aether geprüft werden soll, sind folgende: 1. Süfses Weinöl. Der Aether würde beim Schütteln mit Wasser eine trübe und ölige Flüssigkeit geben. 2. Schwefelsäure. Man sättigt mit Alkalicarbonat, verdampft und constatirt im Rückstande die Gegenwart des Sulfates. 3. Essigsäure. Man verfährt wie bei Schwefelsäure. In beiden Fällen reagirt der Aether sauer. 4. Alkohol. Der Aether färbt sich nach Zusatz eines Fuchsinkrystalles und giebt die Jodoformreaction. 5. Acetaldehyd. Es bilden sich beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in den durch Schütteln mit Kaliumcarbonat neutralisirten Aether beim Abkühlen an den Seitenwänden Krystalle von Aldehydammoniak. 6. Wasser. Das weifse, wasserfreie Kupfersulfat nimmt alsdann beim Schütteln mit Aether seine blaue Farbe wieder an. Ein reiner Aether soll einen belebenden und angenehmen Geruch, einen frischen und aromatischen Geschmack, eine Dichte von 0,720 bei 15° und einen Siedepunkt von 34,5° haben. Ein diesen Anforderungen entsprechendes Product kann als Anästheticum verwendet werden. *Kb.*

Belá v. Bittó. Ueber die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzenbestandtheile [2]). — Verfasser kritisirt die Methode von Schulze u. Steiger [3]) für Lecithinbestimmungen. Das zweimalige, länger andauernde Auskochen mit Alkohol sei nicht genügend für die erschöpfende Extraction des Lecithins, und ferner

---

[1]) Monit. scientif. 44, II, 835. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 488—498. — [3]) Daselbst 13, 365; JB. f. 1889, S. 2095.

sei Methylalkohol dem Aethylalkohol vorzuziehen. In verschiedenen Tabellen sind die Resultate, welche bei mehrmaliger Extraction verschiedener Samen mit Alkohol und mit Methylalkohol erhalten wurden, den von Schulze u. Steiger angegebenen vergleichend gegenübergestellt. Das Ergebnifs seiner Untersuchungen fafst Belá v. Bittó in folgenden Sätzen zusammen: „1. Wenn irgend eine Substanz pflanzlichen Ursprunges mit Aether und hierauf zwei Mal je eine Stunde lang mit Alkohol extrahirt wird. so geht nur ein Theil des Lecithins in Lösung. 2. Behufs quantitativer Bestimmung des Lecithins mufs die Substanz nach der Extraction mit Aether wenigstens 30 Mal mit Aethyl- oder 20 Mal mit Methylalkohol ausgekocht werden, und zwar derart, dafs eine Auskochung acht bis zehn Minuten dauert, keinenfalls aber länger als eine Viertelstunde. 3. Vereinfacht kann die Methode dadurch werden, dafs die Substanz 20 Mal, und zwar mit Methylalkohol ausgekocht wird. *Kb.*

E. Schulze. Ueber die Bestimmung des Lecithingehaltes der Pflanzensamen [1]). — Gegenüber der Kritik von Belá v. Bittó (vergl. vorstehendes Referat) hält der Verfasser die von ihm vorgeschlagene Methode zur Extraction des Lecithins trotzdem für genügend, wenn die zu untersuchenden Pflanzensamen nicht nur auf das Feinste zerrieben sind, sondern auch in diesem Zustande während der Extraction verbleiben. Das Verfahren für die Bestimmung ist alsdann nochmals beschrieben. Bezüglich der Verwendbarkeit des Methylalkohols an Stelle des Aethylalkohols bemerkt der Verfasser, dafs zwei ihm als „reinster Methylalkohol" zur Verfügung gestellte Producte völlig unbrauchbar waren, da sie nicht nur aus den Samen neben Lecithin etwas phosphorhaltige Substanz anderer Art aufnahmen, sondern auch beim Sieden geringe Mengen von wasserfreiem Natrium- und Kaliumphosphat auflösten. Der Schlufs der Mittheilung bezieht sich auf die Geschichte der Lecithinbestimmungsmethode. *Kb.*

Aliphatische Säuren. — Rosanilinchlorhydrat als Reagens zur Erkennung von Mineralsäuren in Essig [2]). — Ueber diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre berichtet worden [3]). S.

Fette, Wollfett. — M. Mansfeld. Ueber die Verwendung des Zeifs'schen Butterrefractometers zur Untersuchung der Fette [4]). —

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 225—232. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 38 (aus Pharm. Centr.). — [3]) Vgl. G. Griggi, JB. f. 1893, S. 2171. — [4]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 68—72.

Es ist das von der Firma C. Zeifs in Jena unter Mitwirkung von R. Wollny hergestellte Butterrefractometer beschrieben. Auf Grund zahlreicher Versuche empfiehlt Verfasser das Refractometer besonders für Massenuntersuchungen bei der Nahrungsmittelcontrole, da mit Hülfe des Apparates bei Butterfett und Olivenöl die Reinheit unbedingt erkannt werden könne, während bei Schweinefett schnell werthvolle Anhaltspunkte für die Beurtheilung gewonnen würden. *Fr.*

Ugo Milone. Modification des Fettextractionsapparates von Tollens[1]). — Der Apparat besteht aus einem einfachen äufseren Extractionsrohre nach Tollens, das 25 cm lang und 5 cm breit ist, und das unten mittelst Korke auf ein Extractionskölbchen von 60 ccm Inhalt gesetzt wird. In die obere Oeffnung steckt man mittelst Korke das innere Extractionsrohr, das 17 cm lang und 3 cm breit ist, und zwar so weit, dafs es nur wenig aus dem äufseren Extractionsrohre herausragt. Dasselbe ist unten mit einem Stückchen Zeug überbunden, durch dessen Mitte ein heberförmiges Rohr geführt ist. Auf dieses Filter bringt man etwas entfettete Watte und dann die zu extrahirende Substanz, deren Oberfläche man wieder mit einer Schicht Watte bedeckt. In etwa halber Höhe trägt das innere Rohr eine kleine Oeffnung, während es mit dem Condensationskühler durch ein tiefer in das Extractionsröhrchen hinabreichendes Rohr verbunden ist, das auch seinerseits eine kleine seitliche Oeffnung, entsprechend der des Extractionsröhrchens besitzt. Das Spiel des Apparates ist nun derart, dafs die aus dem Kolben entweichenden Aetherdämpfe durch die beiden Oeffnungen des inneren Extractionsrohres und des Verbindungsröhrchens in den Kühler treten, der condensirte Aether auf die Substanz fliefst und von dort in den Kolben zurücktropft. Das heberförmige Rohr dient eigentlich nur als Sicherheitsvorrichtung für den Fall, dafs der Druck des Aetherdampfes im Extractionskölbchen grofs genug ist, um das Abtropfen des Aethers zu verhindern. Dann sammelt sich der Aether im inneren Extractionsröhrchen an und wird endlich durch den Heber abgesaugt. *Rh.*

Ernest Mailliau. Ueber die Analyse der Fette und Oele[2]). — Es wird betont, dafs die Fette und Oele vor der eigentlichen Untersuchung gereinigt und mehrfach filtrirt werden müssen,

[1]) Bolletino della Soc. di Naturalisti in Napoli [1] 8, 1—3; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 642—643. — [2]) Pharm. J. Trans. 1893, Nov.—Dec.; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 440—442.

um störende Nebenreactionen auszuschliefsen. Die Reinigung hat je nach den Umständen mit heifsem Wasser, verdünntem oder absolutem Alkohol oder 10proc. Natronhydratlösung zu geschehen. Die entstehenden Emulsionen werden auf eine gesättigte Kochsalzlösung gegossen, wo bei gelindem Erwärmen Trennung der Schichten erfolgt. Bei Verwendung von Alkohol nehmen selbst neutrale Oele erhebliche Mengen desselben auf. Eine allgemeine Vorschrift zu dessen Entfernung ist nicht angegeben. Vor Bestimmung der flüchtigen Säuren dürfen die Oele nur filtrirt werden. Bei Cruciferenölen ist die Reinigung mit verdünnter Natronlauge zu vermeiden, da diese organisch gebundenen Schwefel lösen würde. Verfasser bespricht die allgemeinen Untersuchungsverfahren und giebt noch eine Reihe von Einzelheiten. *Fr.*

Wilh. Thörner. Beitrag zur Untersuchung der Fette und Fettsäuren [1]). — Die Literaturangaben über Untersuchung und Eigenschaften der gebräuchlichen Fette und Oele sind zwar ausreichend; weniger ist dies jedoch mit Bezug auf die Fettsäuren der Fall. Da der Analytiker bei der Untersuchung nun aber oft gerade die letzteren erhält, hat Verfasser in Tabellenform die von ihm ermittelten Constanten von 20 Fetten und Oelen und deren Fettsäuren zusammengestellt. Die von ihm innegehaltenen Verfahren sind näher angegeben; bezüglich der Zahlen sei auf die Originalarbeit verwiesen. *Smdt.*

Zdzislaw Zawalkiewicz. Ueber eine neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette [2]). — Um die Dichte weicher Fette bei gewöhnlichen Arbeitstemperaturen bestimmen zu können, hat Verfasser einen Apparat construirt, bei dessen Benutzung ein Pyknometer durch entsprechende Vorrichtung derart mit dem Fette gefüllt wird, dafs bei seiner Abkühlung auf die gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird. Er erreicht dies durch Verwendung eines besonders gebauten Pyknometers, das mit einem Füllungs- und Ergänzungsreservoir in Verbindung steht. Da ohne Abbildung die Einrichtung des ganzen Apparates schwer verständlich ist, sei auf die Originalarbeit verwiesen. Verfasser bestimmte die specifischen Gewichte folgender Fette bei 16°:

Lanolin (Liebreich)	= 0,95178
Gelbes Vaselin (Hell u. Co.)	= 0,88273
Schweinefett	= 0,94083
Kuhbutter	= 0,93175

[1]) Chemikerzeit. 18, 1154—1155. — [2]) Monatsh. Chem. 15, 132—138.

Durch weitere Bestimmungen der Dichte des Lanolins bei verschiedenen Temperaturen und nach den verschiedenen bisher bekannten Methoden ist der Beweis für die Genauigkeit der neuen Methode erbracht worden. *Smdt.*

Wm. Chattaway, T. H. Pearmain und C. G. Moor. Notiz über Valenta's Essigsäureprobe[1]. — Dieselbe leistet nach den Verfassern gute Dienste, wenn man die Concentration des Eisessigs, die Gegenwart von Wasser in dem zu prüfenden Oel oder Fett, die Temperatur, auf die die betreffende Probe vorher erhitzt worden, und schliefslich die Art und Weise des Rührens und des Beobachtens des Trübungspunktes berücksichtigt. Verfasser empfehlen, eine 99,5 proc. Essigsäure zu verwenden, die geschmolzenen Fette durch ein völlig trockenes, dichtes Filter zu filtriren, die Fette niemals vorher über 100° zu erhitzen und die Bestimmung selbst in der Weise auszuführen, dafs man das Gemisch gleicher Volume Fett und Eisessig mit dem Thermometer im Probirglase so lange umrührt, bis alles Fett gelöst ist, und nach Entfernung des Brenners den Trübungspunkt notirt. Zu der Bestimmung selbst geben Verfasser zu 2,75 g Fett in einem dickwandigen, etwa 4 Zoll langen und 1/2 Zoll weiten Reagensrohre mittelst einer Bürette oder dergleichen 3 ccm der Essigsäure hinzu, erhitzen das mittelst eines eingeschliffenen Glasstopfens verschlossene Rohr in einem mit warmem Wasser gefüllten Becherglase bis zur völlig klaren Lösung, entfernen den Brenner, setzen das Thermometer mittelst Kautschukringes in das Rohr ein und notiren den Trübungspunkt. Der höchste Fehler beträgt 0,25°. Verfasser haben in dieser Weise in von ihnen bereiteter Mischbutter in guter Uebereinstimmung den Gehalt der Probe an Butter und Margarine bestimmen können; die folgende Tabelle enthält die von den Verfassern ermittelten Trübungsgrade für verschiedene Fette und Oele:

	Grade Cels.		Grade Cels.
Butterfett	29—39 Mittel 36	Deutsches Rüböl	83
		Rüböl	63—78
Margarine	94—97 Mittel 95,5	Pfirsichkernöl	82,0
		Erdnufsöl	72—73,5
Olivenöl (Bari, Smyrna)	91	Leinsaatöl	46—52
„ (Lucca)	83—90	Japanisches Fischöl	19,0 47,5
Mandelöl (72)	82—87		
Baumwollsamenöl	71—89	Leberthran	72—76
Ochsenklauenöl	72	Heringsöl	90,0

[1] Analyst 19, 147—150.

	Grade Cels.		Grade Cels.
Nigeröl	68,5	Schmalzstearin	> 100,0
Sonnenblumenöl	59—62,5	Ricinusöl . . . . nicht	> 18,0
Schmalzöl	75—76,0	Wollfettoleïn . . . nicht	> 18,0
Jamba	> 100,0	Theeöl	78,0
Rindstearin	> 100,0	Harzöl	42—56
Robbenthran	65—70	Döglingthran	80—96

Rh.

E. W. T. Jones. Trübungstemperatur von Oelen und Fetten mit Eisessig [1]). — Nach Versuchen des Verfassers verursacht schon ein Unterschied von 0,2 Proc. im Essigsäuregehalt einen um 5° abweichenden Trübungspunkt. Butterfett gab z. B. mit 98 proc. Essigsäure den Trübungspunkt 48°, der sich nach Zusatz von 0,2 Proc. Wasser zum Eisessig auf 55°, nach Zusatz von 1 Proc. Wasser auf 79° und von 2 Proc. Wasser auf über 100° erhöhte. Verfasser empfiehlt die stärkste Essigsäure und genau gleiche Volumen Fett und Eisessig zu verwenden. Zum Abmessen benutzt Verfasser Pipetten von 3 ccm Inhalt bei 15,5° und mifst die Fette und Oele bei 50° ab. Die folgende Tabelle bringt die vom Verfasser beobachteten Trübungspunkte:

	Grade Cels.		Grade Cels.
Typisches Butterfett	50	Leinöl	53 57
Naturbutterfett .	40—70 Mittel 52—65	Schmalzöl	96
Margarine	95—106 Mittel 100—102	Baumwollsamenöl . . .	76
		Olivenöl	89
Rüböl	101	Erdnufsöl	61 88
Sesamöl	77		

Ein Gemisch von 4 Thln. Butterfett (Trübungsp. 46° C.) mit 1 Thl. Margarine (Trübungsp. 95° C.) trübte sich bei 52° C., während 51° berechnet wurden, und eine gleiche Uebereinstimmung zeigte sich bei der Untersuchung eines Gemisches von 27 Thln. Butterfett (Trübungsp. 52°) und von 73 Thln. Margarine (Trübungsp. 105°): gef. 92° C., ber. 90,7° C. Trübungspunkt. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Beiträge zur Analyse von Fetten. IV. Farbreactionen [2]). — Verfasser untersuchte folgende vier Reagentien: *Schwefelsäure*, *Chlorgas*, *Phosphorsäure* und *Phosphormolybdänsäure* bezüglich ihrer Verwendbarkeit für die *Analyse von Fetten.* Er fand, dafs die Prüfung der Fette auf ihre Färbung durch *Schwefelsäure* nur zu einer vorläufigen Information dienen kann, und dafs die sich dabei ergebenden Merkmale nur mit Vorsicht gedeutet

[1]) Analyst 19, 151—155. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 617—621.

werden dürfen. Was das *Chlorgas* anlangt, so mufs dasselbe aus der Liste der speciellen Reagentien für von Seethieren herstammende Fette gestrichen werden. Auf die Reaction mit *Phosphorsäure* darf ferner auch kein Werth gelegt werden, da dieselbe anscheinend nur in den Fetten vorhandene Verunreinigungen anzeigt. Schliefslich wies Verfasser darauf hin, dafs mit Ausnahme des Leberthrans die vegetabilischen und thierischen Oele und Fette nicht durch *Phosphormolybdänsäure* von einander unterschieden werden können. *Wt.*

Parker C. Mac Ilhiney. Eine neue Methode zur Analyse von Fetten und Harzen [1]). — Nach einer kurzen Besprechung der von verschiedenen Forschern angegebenen Methoden zur Bestimmung des Halogenadditionsvermögens der Fette weist Verfasser darauf hin, dafs fast alle Oele neben der Addition auch eine Substitution durch das Halogen erleiden, die je nach der Natur des Oeles stärker oder geringer ist. Es empfiehlt sich daher, neben der Bromadditionszahl auch die Substitutionszahl zu bestimmen, indem man die Menge des bei der Substitution entstandenen Bromwasserstoffs acidimetrisch feststellt. Verfasser verfährt dabei folgendermafsen: 0,25 bis 1 g der betreffenden Substanz werden in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen 500 ccm-Kolben gelöst, mit einer abgemessenen überschüssigen Menge einer $^1/_3$-Normal-Bromkohlenstofftetrachloridlösung versetzt und bei Ausschlufs von Wasser, Alkohol und Licht 18 Stunden stehen gelassen. Alsdann kühlt man zur Erzeugung eines partiellen Vacuums stark mit Eis ab und zieht einen weiteren Kautschukschlauch über den Hals des Kolbens, so dafs dessen Stopfen mit Wasser bedeckt werden kann. Man lüftet alsdann den Stopfen, wobei das Wasser eingesaugt und der vorhandene Bromwasserstoff absorbirt wird. Man bestimmt dann das überschüssige Brom nach Zusatz von KJ in der üblichen Weise mittelst $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat und den Bromwasserstoff in der wässerigen Lösung mittelst $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. Verfasser fand nun bei seinen Versuchen, dafs Harze und Harzöle kein Brom addiren, wohl aber durch Substitution beträchtliche Mengen Brom aufnehmen, dafs dagegen Leinöl und Baumwollsamenöl Additionsproducte, aber keine Substitutionsproducte bilden. *Rh.*

Rudolf Benedikt und Heinrich Zikes. Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten [2]). — Die Methode

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 275—278. — [2]) Chemikerzeit. 18, 640—641.

beruht darauf, dafs das Fett in einem theilweise mit chlorfreiem Calciumoxyd angefüllten Glasrohre verbrannt und das gebildete Chlorcalcium quantitativ auf Chlor mit Silbernitratlösung analysirt wird. *Hz.*

Parker C. Mac Ilhiney. Gantter's Verfahren zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten[1]). — Aus Gantter's Untersuchungen[2]) geht nur hervor, dafs die Menge des bei der Hübl'schen Jodzahlbestimmung angewandten Sublimates die erhaltenen Zahlen beeinflufst, aber nicht, dafs dasselbe dabei völlig entbehrlich ist. Vielmehr ergaben Versuche mit Oleïnsäure, dafs man bei Behandlung ihrer Lösungen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mit Jod allein ohne Gegenwart von Sublimat Zahlen erhielt, die von 24,1 bis 52,7 schwankten, während die Hübl'sche Methode die Zahl 80 lieferte. Die nach Gantter's Methode erhältlichen Zahlen sind daher als willkürliche Werthe anzusehen, die nicht mit den auf anderem Wege erhaltenen Jodzahlen verglichen werden können. *Rh.*

H. Bremer. Ueber die Jodadditionsmethode[3]). — Verfasser hält die von Hübl'sche Methode für höchst genau. Bei trocknenden Oelen ist eine Einwirkungsdauer von 18 Stunden erforderlich, und es empfiehlt sich, in diesem Falle zur Berechnung des vom Fett wirklich absorbirten Jods nach den Angaben von Dieterich zu verfahren. Bei anderen Oelen genügt eine zweistündige Einwirkung bei 15 bis 18° und ein Ueberschufs von 10 Proc. Jod, gröfsere Ueberschüsse wirken störend. Nur bei trocknenden Oelen empfiehlt sich ein Ueberschufs von 30 Proc. Bei Temperaturen unter 15 und über 30° werden die Resultate ungenauer. Bei reiner Stearinsäure beobachtete Verfasser, entgegen Gantter, keine Jodaddition. *Rh.*

Richard Seeliger. Eine neue Bestimmung der Jodzahl[4]). — Verfasser empfiehlt zur Bestimmung der Jodzahl bei Fetten als Ersatz der von Hübl'schen Lösung eine alkoholische *Chlorjodlösung*, die er durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Jod in Alkohol erhält. Statt Alkohol kann man auch ein unveränderliches Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff oder Aether anwenden. *Fr.*

Parker C. Mac Ilhiney. Eine Methode zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl von dunkel gefärbten Substanzen[5]). —

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 372—374. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 178, 181; JB. f. 1893, S. 2177. — [3]) Forschungsber. üb. Lebensm. **1**, 318—325; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 496. — [4]) Pharm. Centr.-H. **35**, 89—91. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 408—410.

2 g der betreffenden Substanz werden im Erlenmeyer-Kolben mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge verseift, der Alkohol verjagt, die Seife mit 250 ccm 93 proc. Alkohol unter Erwärmen gelöst und eine Stunde lang Kohlensäure durchgeleitet, bis alles Alkali als Carbonat bezw. Dicarbonat ausgefällt ist. Man filtrirt, destillirt den Alkohol zum gröfsten Theile zweckmäfsig unter Zusatz einer Platinspirale oder dergl., um das Ueberkochen zu vermeiden, ab und fügt eine Lösung von 10 g Chlorammonium in 100 ccm Wasser hinzu. Eine neutrale Seifenlösung setzt nämlich aus dem Chlorammonium die dem Alkali der Seife äquivalente Menge Ammoniak in Freiheit. Man destillirt daher das Ammoniak ab, das man in gemessener Salzsäure auffängt und mit Methylorange als Indicator zurücktitrirt. Die durch das Ammoniak neutralisirte Säure ist dem bei der Verseifung des Oeles verbrauchten Alkali äquivalent. Bei der Berechnung mufs noch in Berücksichtigung gezogen werden, dafs 100 ccm 93 proc. Alkohols so viel Alkalidicarbonat lösen, als 0,34 ccm Normalsäure entsprechen. *Rh.*

Mats Weibull. Weitere Versuche über die Fettbestimmung im Brot [1]). — Verfasser hat früher darauf hingewiesen, dafs man durch Extraction des Brotpulvers mit Aether zu niedrige Werthe für den Gehalt des Brotes an Fett findet. Er hatte daher vorgeschlagen, das Brot mit sehr verdünnter Schwefelsäure zu kochen, bis Stärke und Dextrin in Traubenzucker übergeführt sind, dann mit Marmorpulver zu neutralisiren und schliefslich den Fettgehalt nach der Adam'schen Milchfettbestimmung („Papiermethode") zu ermitteln. Da der Vorzug des neuen Verfahrens von anderen Seiten in Zweifel gestellt wurde, giebt Verfasser genauere Angaben über die Ausführung der Methode und kommt auf Grund erneuter Versuche zu folgenden Schlüssen: Nach der beschriebenen Inversionsmethode kann man das direct nicht extrahirbare Rohfett in verschiedenen Arten von Roggenbrot vollständig ausziehen, und zwar leichter bei feinem als bei grobem Brot. Während des Backprocesses ändert sich natürlich die Menge von Aetherextract, doch ist bei dem feinen und groben Roggenbrot der bei 100° getrocknete Auszug beinahe ganz derselbe wie bei dem entsprechenden Mehle (Brot und Mehl als wasserfrei berechnet). *Fr.*

G. Halphen. Beitrag zur Analyse von Schweineschmalz [2]). — Verfasser verfährt zur *Trennung und Bestimmung der festen und flüssigen Fettsäuren im Schweineschmalz* folgendermafsen:

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 199—202. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 241—247.

10 g der aus dem Schmalz erhaltenen Fettsäuren werden in einer Kochflasche von 250 ccm Inhalt mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, durch Schütteln darin gelöst und die Lösung mit einer Lösung von 5 g Zinkoxyd versetzt. Die Flasche wird danach fest zugestopft und innerhalb eines Zeitraumes von sechs Stunden öfters stark geschüttelt. Man filtrirt dann die Lösung von dem ungelösten Theile ab und wäscht den Filterinhalt vollständig mit Schwefelkohlenstoff aus. Das Filtrat und der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff werden in einen tarirten Kolben gebracht, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, der Rückstand eine Stunde im Trockenschrank auf 90° erhitzt, die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff aus dem Kolben durch Luftdurchleiten entfernt und der Kolben nach dem vollständigen Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme giebt die Menge der Zinksalze der flüssigen Fettsäuren an. Hierbei ist zu bemerken, dafs die aus reinem Schweineschmalz, Rindertalg, Hammeltalg oder den Gemischen dieser Körper erhaltenen Zinksalze schwach bernsteingelb gefärbt sind, während die aus Baumwollsamenöl und aus baumwollsamenölhaltigem Schweineschmalz erhaltenen Zinksalze orangeroth gefärbt sind. Die so gewonnenen Zinksalze werden so lange mit 50 ccm Normal-Schwefelsäure unter stetem Rühren erhitzt, bis vollständige Zersetzung der Seife eingetreten ist. Dann giebt man mit einer Pipette 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt durch ein Faltenfilter ab. Von dem Filtrat werden 100 ccm mit einigen Tropfen einer wässerigen Congorothlösung versetzt, wodurch die Lösung sofort blau gefärbt wird, und man titrirt dann mit Normal-Natronlauge zurück bis zum Wiederauftreten der rothen Färbung. Aus der verbrauchten Anzahl (n) Cubikcentimeter Normallauge berechnet man dann die in 100 g der Zinksalze der flüssigen Fettsäuren enthaltene Menge (p) an Zinkoxyd. Da das Zinkoxyd sich unter Wasserverlust mit den Fettsäuren verbindet, so beträgt die Gewichtszunahme der flüssigen Fettsäuren, in Folge der Bildung der Zinksalze, nicht 81 (Aequivalent des Zinkoxyds), sondern 81 — 18 = 63, und die Menge der in 100 g der löslichen Zinksalze enthaltenen flüssigen Fettsäuren beträgt also:

$$100 - p \cdot x \frac{63}{81},$$

woraus man die Menge der in 100 g Schmalz enthaltenen flüssigen Fettsäuren berechnet. Zieht man diese Zahl von 100 ab, so erhält man die Menge der darin enthaltenen festen Fettsäuren. Aus diesen Angaben läfst sich auch das Verseifungsäquivalent der

flüssigen Fettsäuren berechnen. Dazu bestimmt man zuerst in den abgeschiedenen flüssigen Fettsäuren die Jodabsorptionszahl für 100. Diese Zahl sei A. Andererseits zersetzt man die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Zinksalze durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und bestimmt in den so erhaltenen Fettsäuren die Jodabsorptionszahl für 100. Diese Zahl sei a. Hiernach kann man für die festen und die flüssigen Fettsäuren je zwei Gleichungen aufstellen, indem man die in dem Gemisch der festen Fettsäuren eines mit Baumwollsamenöl versetzten Schweineschmalzes enthaltenen Mengen an festen Fettsäuren des Schweineschmalzes und des Baumwollsamenöls mit x und y und die in dem Gemisch der flüssigen Fettsäuren enthaltenen Mengen an flüssigen Fettsäuren des Schweineschmalzes und des Baumwollsamenöls mit u und v bezeichnet. Man erhält so einerseits die Gleichungen: $x \,.\, 0{,}2883 + y \,.\, 0{,}4953 = a$ und $x + y = 100$ und andererseits die Gleichungen $u \,.\, 0{,}9195 + v \,.\, 1{,}2903 = A$ und $u + v = 100$. Nimmt man hierzu noch die bei der optischen Untersuchung erhaltenen Zahlen, so kann man noch zwei Gleichungen bilden, welche es gestatten würden, annähernd das Verhältnifs der in Speck, Schmalz und Baumwollsamenöl enthaltenen festen und flüssigen Fettsäuren zu bestimmen. *Wt.*

H. Schweitzer und E. Lungwitz. Handelsanalyse von Schweineschmalz [1]). — Die Verfasser fanden, dafs für die *Untersuchung von Schweineschmalz auf seine Reinheit* folgende Verfahren zusammengenommen zuverlässig und entscheidend sind: 1. Die Untersuchung mit Phosphormolybdänsäure; 2. die Untersuchung mit Milliau's Silbernitrat; 3. die Bestimmung der Jodzahl; 4. die Bestimmung der durch Schwefelsäure hervorgerufenen Temperaturerhöhung; 5. die Bestimmung des Krystallisationspunktes und 6. die mikroskopische Untersuchung des Schmalzes. *Wt.*

Eduard Späth. Ueber Schweinefett und zur Untersuchung desselben [2]). — Eine Prüfung von vor Jahresfrist untersuchten Schweinefettproben ergab, dafs die Zunahme der Säuren oder die zunehmende Oxydation des Fettes Hand in Hand geht mit der Verminderung des Jodadditionsvermögens. — Im Zeifs'schen Butterrefractometer zeigt Baumwollsamenöl eine weit stärkere, Rindstalg dagegen die gleiche Ablenkung wie reines Schweinefett. Man kann daher eine Fälschung durch Baumwollsamenöl mittelst des Refractometers gut erkennen. Stark oxydirte Schweinefettproben

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 614—616, 708—710. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 345—347; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 497.

mit hohem Säuregehalt ergaben hohe Ablenkung. Durch die Oxydation werden die Brechungsindices höher, die Jodzahlen niedriger. *Rh.*

Samelson. Ueber Schweinefett[1]. — Verfasser kommt auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Ergebnifs, dafs alle bis jetzt zur Beurtheilung von Schweineschmalz empfohlenen qualitativen Reactionen (Silbernitratprobe nach Becchi, Reactionen von Welmans, Schwefelsäureprobe nach Gantter) durchaus nicht verläfslich sind. Als das Hauptkriterium ist noch immer die Jodzahl beizubehalten. *Rh.*

W. F. Keating Stock. Ueber die Bestimmung von Rinderfett in Schmalz[2]. — Qualitativ läfst sich das Rinderfett im Schmalz nach Belfield in der Weise nachweisen, dafs man eine nahezu gesättigte Lösung der betreffenden Probe in Aether in lose verschlossenen Röhrchen sich selbst überläfst und die bei Gegenwart von Rinderfett sich zuerst abscheidenden Krystalle von Rinderfettstearin mikroskopisch prüft. Versuche ergaben, dafs aus Lösungen gleicher Concentration sich Rinderfett bei 17°, das Stearin des Schweinefettes bei 14° C. abzuscheiden beginnt, ohne dafs die Gegenwart beider Fette in derselben Lösung diese Temperaturen wesentlich beeinflufst. Bei der Untersuchung der Fette verfährt Verfasser nun folgendermafsen: Als Vergleichsmaterial dienen zwei Reihen von Fettgemischen, von denen die eine Mischungen von 5, 10, 15 und 20 Proc. Rinderfettstearin vom Schmelzp. 56° mit reinem Handelsschmalz vom Schmelzp. 34 bis 35°, die andere Mischungen von 5. 10, 15 und 20 Proc. Rinderfett vom Schmelzp. 50° mit Schmalz vom Schmelzp. 39 bis 40° enthält. Die erste Reihe dient zum Vergleich mit Proben. die zwischen 33 und 39°, die zweite für solche, die zwischen 39 und 45° schmelzen. Als Versuchstemperatur wurde die Temperatur 13° gewählt, da bei dieser Temperatur das Rinderfett in Aether fast unlöslich ist. Die Ausscheidung des Stearins hängt vom Schmelzpunkt der betreffenden Probe ab, von dem auch die Wahl der betreffenden zum Vergleich heranzuziehenden Lösung bestimmt wird. 3 ccm des zu untersuchenden geschmolzenen Fettes, dessen Schmelzpunkt vorher bestimmt worden, werden alsdann in einem Mischcylinder mit 21 ccm Aether vom spec. Gew. 0,720 in Wasser von 20 bis 25° gestellt, ebenso je 3 ccm der entsprechenden vier Vergleichsproben. Man läfst langsam auf 13° abkühlen und

[1] Zeitschr. anal. Chem. 33, 189—192. — [2] Analyst 19, 2—8.

24 Stunden bei dieser Temperatur stehen. Alsdann giefst man die Lösung von den abgeschiedenen Krystallen ab, wäscht dieselben zweimal mit je 10 ccm Aether bei 13° und wägt nach Verjagung des Aethers. Aus den Rückständen, die die Normalproben bei der gleichen Behandlung gegeben haben, berechnet man alsdann den Gehalt der zu untersuchenden Probe an Rinderfett und prüft die Krystalle noch zur Controle unter dem Mikroskop. Verfasser giebt die von ihm gefundenen Werthe der verschiedenen Normalproben an, doch empfiehlt er, selbst sich derartige Lösungen zu bereiten. Schmalz von hohem Schmelzpunkt hinterläfst ziemlich bedeutende Rückstände, Schmalz von niederem Schmelzpunkt unter 39° dagegen nie mehr als 11 mg. Baumwollsamen-, Cocosnufs- und Palmkernöl stören nicht den Nachweis von Rinderfett. — In der Discussion empfiehlt Allen die Verwendung von Petroläther statt Aethyläther. *Rh.*

E. J. Bevan. Notiz über den Nachweis von Baumwollsaatöl im Schweinefett[1]. — Verfasser fand, dafs Schweinefett, längere Zeit der Luft ausgesetzt, bezw. wenn durch dasselbe einige Stunden ein Luftstrom durchgeleitet wird, die Silberlösung reducirt. Man kann daher leicht sich durch Eintreten dieser Reaction täuschen lassen. Die anderen Reactionen (Jodzahl, Säurezahl u. s. w.) des Schweineschmalzes hatten unter dem Einflufs der Luft keine Veränderung erfahren. *Rh.*

Rudolf Hefelmann. Die polizeiliche Controle des Verkehrs mit Schweinefett[2]. — Die Untersuchung von 5 notorisch echten und 61 Handelsschweinefetten ergab, dafs das Zeifs'sche Butterrefractometer mit der chemischen Analyse übereinstimmende Resultate liefert. Verfasser tritt daher mit allem Nachdruck dafür ein, die refractometrische Prüfung als Vorprobe für Speisefett, insbesondere Schweinefett, durch die Polizeiorgane vornehmen zu lassen. Das Refractometer ist geradezu unentbehrlich für die Marktpolizei, wenn es sich darum handelt, ein zutreffendes Bild über den gesammten Markt zu gewinnen. — Als höchst zulässige Grenzzahl nimmt Verfasser eine Ablenkung von 59,6 bei 25° an, die er für ausreichend erklärt. — Die Ergebnisse der refractometrischen Prüfung von 66 Proben von Speisefetten deckten sich vollkommen mit der chemischen Prüfung, bei der Becchi's Reaction, Welmans' Phosphormolybdänsäureprobe und Hübl's Jod-

[1] Analyst 19, 88—89. — [2] Pharm. Central-H. 35, 497—502; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 670—671.

zahl herangezogen wurden. Alle Proben mit unverbindlichen Namen wie Eſsfett, Primafett, Kunstfett, amerikanisches Speisefett u. s. w. enthielten gröſsere oder geringere Mengen von Pflanzenölen, deren Gegenwart sich schon äuſserlich durch die gelbe oder gelbliche Farbe der Waare verräth. Minderwerthige Producte werden jedoch auch unter auf Täuschung direct berechneten Bezeichnungen verkauft, wie z. B. Freibankschmalz, Hamburger Stadtschmalz, Hamburger Schweineschmalz Imperial. — Auch die reinen amerikanischen Schweinefette gaben sämmtlich Jodzahlen über 60, weil zu ihrer Herstellung neben allerlei Abfällen vorwiegend Speck verwandt wird. In Uebereinstimmung mit anderen Forschern läſst Verfasser auch Schweinefette mit einer Jodzahl bis 65,5 unbeanstandet, falls die qualitativen Proben entlastend ausfallen. Aus den Versuchen von Späth ist zu folgern, daſs man bei sehr *alten Fetten* weder der Refraction noch der Jodzahl entscheidenden Werth beilegen kann. Bei *oxydirten Fetten* werden normale Werthe auch nach dem Entsäuern der Proben durch Zusammenreiben mit Natr. carb. sicc. auf dem Wasserbade nicht erzielt, wohl aber bei Fetten, die nur in Folge ihres Gehaltes an freien Fettsäuren ranzig geworden sind. Jedenfalls empfiehlt es sich bei allen Fett- und Oeluntersuchungen, die Proben erst im entsäuerten Zustande refractometrisch und chemisch zu prüfen. Bei denaturirten Fetten und Oelen muſs man zuvor das Denaturirungsmittel entfernen, z. B. durch Destillation mit Wasserdampf. — Zur Bestimmung der *Jodzahl* setzt Verfasser zu einer Lösung von 0,5 g Schweinefett in 20 ccm Chloroform Hübl'sche Jodlösung (mindestens 30 Proc. Jodüberschuſs) hinzu, läſst 24 Stunden im Dunkeln einwirken, macht behufs Titerstellung der Hübl'schen Jodlösung einen blinden Versuch unter genau den gleichen Bedingungen und titrirt mit einer $Na_2S_2O_3$-Lösung, die entweder nach Volhard mittelst Kaliumdichromat oder nach C. Meineke mittelst reinen Jods eingestellt ist. — Nur bei trocknenden Oelen verwendet Verfasser 100 Proc. Jodüberschuſs, den Holde unnöthiger Weise für alle Fette und Oele verlangt. *Rh.*

F. Wallenstein und H. Fink. Ueber Speisefette [1]). — Unter Speisefetten im engeren Sinne versteht man im Handel Fette, welche sich zu Schweinefett verhalten, wie die Margarine zur Butter. Zur Herstellung derselben sind eine ganze Reihe von Rohstoffen versucht worden, wie z. B. Preſstalg, Rinder-Premier-jus, Hammel-Premier-jus, Speisetalge, Lard-Stearin, Sesamöl, Arachisöl

[1]) Chemikerzeit. 18, 1189—1191.

und Cottonöl. Zur Zeit befinden sich nur Speisefette im Handel, die aus Speisetalg und Speisecottonöl mit oder ohne Zusatz von Schweineschmalz bestehen. Der Nachweis des Talges kann durch die mikroskopische Prüfung nach dem von Belfield ausgearbeiteten Husson'schen Verfahren erbracht werden; für den Nachweis der Pflanzenöle dient die Becchi'sche, Welmans'sche und die Salpetersäurereaction. Dieselben können aber leicht zu Irrthümern führen, da reine Schweineschmalze, besonders wenn sie mit Zwiebeln oder Gewürz ausgebraten wurden, ähnliche Reactionen geben. Ein sicherer Beweis für die Gegenwart von *Pflanzenölen* wird durch die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (*innere oder absolute Jodzahl*) erbracht. Zur Isolirung der *flüssigen Fettsäuren* verfahren die Verfasser nach der folgenden von Muter und Konink herrührenden und von ihnen abgeänderten Methode. 3 g Fett werden mit 30 ccm etwa $^1/_2$ normal alkoholischer Kalilauge in einem Kolben von 250 ccm Inhalt verseift; nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen wird mit Essigsäure (1 : 10) genau neutralisirt (Phenolphtaleïn). Die Flüssigkeit wird in eine kochende Bleiacetatlösung (30 ccm einer Lösung 1 : 10 und 200 ccm Wasser) gegossen; das Becherglas wird sofort in kaltes Wasser gesetzt und der Inhalt 10 Minuten lang gerührt. Nach einigen Stunden wird die über der Bleiseife, welche fest an den Wandungen sitzt, stehende Flüssigkeit abgegossen. Die Seife wird mit heifsem Wasser bis zum Verschwinden der Bleireaction gewaschen und mit Filtrirpapier gut abgetrocknet. Alsdann löst man die Seife in 110 ccm Aether, bringt die Lösung in eine Drechsel'sche Waschflasche, die mit Wasserstoff gefüllt wird und abgeschlossen über Nacht stehen bleibt. Die bei sorgfältigem Luftabschlufs fast farblose Mischung wird dann filtrirt und in einem Scheidetrichter mit 40 ccm Salzsäure (1 : 4) zersetzt. Nachdem das Chlorblei abgelassen ist, wird die ätherische Lösung mehrmals mit angesäuertem Wasser gewaschen, event. in ein kleines Kölbchen filtrirt und im Kohlensäurestrom durch Destillation vom Aether befreit. Von den zurückbleibenden flüssigen Fettsäuren werden 0,25 bis 0,3 g zur Bestimmung der Jodzahl abgewogen. Wie Versuche an einer Zahl *natürlicher Fette* gezeigt haben, ergeben alle thierischen Fette eine *innere Jodzahl* zwischen 92 und 105, alle Pflanzenfette, mit Ausnahme des Cocosfettes (54,0), weit höhere Ziffern. Die *Jodzahlen* selbst sind in einer Tabelle zusammengestellt. Liegt bei einem Speisefett die innere Jodzahl über 105, so ist die Anwesenheit, liegt sie unter 96, so ist die Abwesenheit von Pflanzenfett als erwiesen anzusehen. (Sollte

Cocosfett zugegen sein, so würde sich dies aus der Verseifungszahl ergeben.) Bei notorisch amerikanischen Marken ist die Grenzzahl 105; für Fette inländischer Herkunft bildet 96 die sichere Grenzzahl. In Zweifelfällen kann die Becchi'sche und Welmans'sche Reaction zur Unterstützung herangezogen werden. Die innere Jodzahl kann zur quantitativen Analyse von Speisefetten gleichfalls verwendet werden. Eine Anweisung zur Berechnung ist in der Arbeit gegeben; da dieselbe ziemlich ausführlich ist, sei auf das Original verwiesen. *Smdt.*

S. Kaplan. Ueber die neueren Methoden der Talgtiterbestimmung [1]). — Der Werth des Talges für die Kerzenfabrikation hängt ab von seinem Talgtiter, d. h. von dem Erstarrungspunkt der aus dem Talg gewonnenen Fettsäuren. Nach der Dalican-Wolfbauer'schen Methode verfährt man bei dieser Titerbestimmung in folgender Weise: 120 g der Talgprobe werden in einem Becherglase über den Schmelzpunkt erhitzt, und in die Masse 45 ccm Kalilauge vom spec. Gew. 1,509 so lange eingerührt, bis gleichmäfsige Mischung eingetreten ist. Die Mischung bleibt alsdann zwei Stunden bei 100° stehen — eine Probe derselben mufs sich klar in 15 proc. Alkohol lösen —, wird mit 165 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,143 zerlegt und so lange gekocht, bis die geschmolzenen Fettsäuren klar obenauf schwimmen. Die nach dem Erkalten abgehobenen Fettsäuren werden erst mit saurem, dann mit reinem Wasser ausgekocht und alsdann zwei Stunden bei 100° getrocknet. Zur Bestimmung ihres Erstarrungspunktes wird eine Eprouvette von 3,5 cm Durchmesser und 15 cm Länge bis auf 1 bis $1^1/_2$ cm unter dem Rand mit den Fettsäuren gefüllt. Mit dem eingesetzten Thermometer, das von — 1 bis 60° in 0,2 Grade getheilt und durch einen ausgeblasenen Kropf verkürzt ist, wird in der geschmolzenen Masse so lange gerührt, bis dieselbe undurchsichtig wird, und dann der höchste Thermometerstand als Erstarrungspunkt abgelesen. *Rh.*

Alfred C. Chapman und J. F. Rolfe. Ueber einige analytische Constanten des Seekalb-(Robben-)thranes [2]). — Nachstehende Tabelle enthält die Analysenwerthe der von den Verfassern untersuchten Proben Seekalbthranes. Die letzte Probe war ein durch 45 stündiges Erhitzen bei 88° gewonnenes, sehr dunkel gefärbtes dickflüssiges Oel:

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1, Heft 4; Ref.: Chem. Centr. 65, II. 1022—1023. — [2]) Chem. News 70, 1—2.

Farbe	Spec. Gew. bei 15°	Unlösliche Fettsäuren Proc.	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Jodzahl	Bromzahl	Säurezahl [1]	Freie Fettsäuren als Oelsäure berechnet	Reichert's Zahl [2]
Sehr hell . .	0,9258	93,8	22,0	136,4	77,2	19,6	1,13	0,22
„ „ . .	0,9249	93,6	22,0	133,0	77,6	19,4	1,05	—
„ „ . .	0,9255	94,2	23,0	141,0	79,8	19,04	0,98	0,07
Gelb	0,9263	92,8	23,0	137,4	80,0	19,6	1,41	—
Hellbraun . .	0,9261	93,5	22,5	139,0	78,2	—	4,09	0,13
Dunkelbraun	0,9226	94,0	23,0	129,5	69,6	19,24	19,95	—
Sehr dunkel	0,9815 [3])	73,4	23,0	78,2	55,5	22,1	16,5	0,45

Fr.

H. Beckurts. Adeps Lanae Marke „N. W. K.“ [4]). — Verfasser hat das unter dem Namen „Adeps Lanae“ von der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei zu Delmenhorst in den Verkehr gebrachte Wollfett einer erneuten Untersuchung unterzogen. Entgegen der Behauptung Liebreich's findet Verfasser, dafs die untersuchten Proben nach halbstündigem Erhitzen auf 120° im Oelbade nicht erkennbar dunkler gefärbt waren. Ferner hatte Liebreich im Adeps Lanae Chlor nachweisen können, indem er den alkoholischen Auszug nach Erwärmen mit alkoholischem Silbernitrat versetzt und das Entstehen eines Niederschlages beobachtete. Hierzu bemerkt Verfasser, dafs darauf zu achten ist, dafs die alkoholische Wollfettlösung vollkommen erkaltet ist, weil sonst in Folge der durch Zusatz von Silbernitrat entstehenden Abkühlung ein Niederschlag von Wollfett entsteht, der leicht mit Chlorsilber verwechselt werden kann. Beim Erwärmen scheidet sich sowohl aus Adeps Lanae wie aus Liebreich's Lanolin anhydric. nach Zusatz von Silbernitrat metallisches Silber aus, welches durch Einwirkung der Wollfette auf Silbernitrat entstanden ist. Die quantitative Bestimmung des Chlors sowohl durch Schmelzen mit Soda und Salpeter als auch durch Schmelzen mit Kalk ergab nur unwägbare Mengen (0,007 Proc. Cl). Verfasser hat noch nie Präparate von Adeps Lanae auffinden können, die, wie Lohmann angiebt, durch einen widerlichen Geruch sich auszeichneten. Adeps Lanae entspricht allen An-

[1]) Gramm Kaliumhydrat, welche zur Verseifung von 100 g Oel erforderlich sind. — [2]) Gramm Kaliumhydrat, welche zur Neutralisation der aus 2,5 g Oel erhaltenen flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind. — [3]) Bei 20°. — [4]) Apoth.-Zeitg. 9, 470—471.

forderungen, welche der Deutsche Apothekerverein stellt, und ist eine dem Lanolin durchaus ebenbürtige Salbengrundlage. *Op.*

L. Spiegel. Ueber den Nachweis von Chlor im Wollfett [1]. — Verfasser wendet sich gegen die Veröffentlichung [2]) von Beckurts und behauptet auf Grund seiner Versuche, dafs der Niederschlag, der in dem alkoholischen Auszuge des Wollfettes mit Silbernitrat entsteht, Chlorsilber sei, und hält das Präparat nach wie vor für stark chlorhaltig. *Op.*

H. Beckurts. Adeps Lanae [3]). — Verfasser erwidert Spiegel, dafs er seine (Verfassers) Behauptungen nicht im geringsten widerlegt habe und dafs er (Verfasser) Adeps Lanae nach wie vor für chlorfrei halte. *Op.*

C. Arnold. Mein letztes Wort über den Chlorgehalt des Adeps Lanae [4]). — Die geringen Spuren Chlor, die im Adeps Lanae ebenso wie im Lanolin. anhydric. von Liebreich nachzuweisen sind, können eine nachtheilige Wirkung bei dessen therapeutischer Verwendung nicht ausüben. Da Adeps Lanae die zuerst von Liebreich angegebene Prüfung aushält, hat dieser die Ansprüche an das Präparat in einer Weise gesteigert, wie sie von Pharmakopöen niemals gestellt werden. *Op.*

R. Benedikt. Ist Adeps Lanae N. W. K. chlorhaltig [5])? — Verfasser bestimmt geringe Mengen Chlor in Fetten, indem er 20 bis 30 g des Fettes über glühendem Kalk destillirt. Es ist ihm nach dieser Methode nicht gelungen, Chlor im Adeps Lanae nachzuweisen. *Op.*

P. Lohmann. Ueber Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett [6]). — Bei einer Prüfung der Verfahren von R. Benedikt erhielt Verfasser folgende Resultate: Bei dem Destillationsverfahren des Wollfettes über glühenden Kalk wird nur ein ganz geringer Theil des Chlors im CaO fixirt, seine Hauptmenge geht in den von Benedikt nicht geprüften Theer- und Gasproducten der Bestimmung verloren. Bei dem Oxydationsverfahren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 entweicht ein Theil Chlor in den gebildeten Gasen, ein anderer Theil bleibt in dem nicht vollständig zerstörten Fett und nur ein sehr geringer geht in die Salpetersäure über. Verfasser verfährt zur Bestimmung des Chlors folgendermafsen: Man erhitzt in einer Platinschale ein Salpeter-Sodagemisch zum Schmelzen und trägt das Wollfett

---

[1]) Apoth.-Zeitg. 9, 511—512. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 543. — [4]) Pharm. Zeitg. 39, 440—441. — [5]) Daselbst. S. 484—485. — [6]) Daselbst, S. 707—708; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 901.

tropfenweise ein, und zwar mittelst eines nicht zu engen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres, dessen anderes Ende nach Art der Tropfröhrchen mit Gummischlauch und Glasstäbchen verschlossen ist. Das geschmolzene Fett wird in die Röhre eingesaugt, diese verschlossen, gereinigt und gewogen. Man treibt das Fett tropfenweise nach Bedarf heraus und wägt zurück. Während der Reaction wird die Flamme entfernt und der Tiegel bedeckt. Nach beendeter Reaction wird ein neuer Tropfen zugegeben, die erkaltete, in Wasser gelöste Schmelze mit Salpetersäure stark übersättigt und zur Zerstörung etwa gebildeter Cyanverbindungen gekocht, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Auch hier sind noch Verluste an Chlor durch entweichende gasige Producte nicht ganz ausgeschlossen, so dafs die Resultate eher zu niedrig als zu hoch ausfallen können. Trotzdem fand Verfasser nach seiner Methode in Mustern von Adeps lanae N. W. K. 0,65, 0,62, 0,52 und 0,22 Proc. Cl, während Benedikt nur minimale Mengen nach seinen Verfahren erhalten hatte. *Rh.*

R. Benedikt. Ueber Chlorbestimmungsmethoden im Wollfett [1]). — Verfasser erwidert auf die Kritik Lohmann's an seiner Methode [2]), dafs dieser übersehen, dafs bei dem CaO-Verfahren die aus dem Wollfett gebildeten Gase über zwei getrennte glühende CaO-Schichten geleitet werden, von denen die zweite nach Beendigung der Analyse sich stets frei von Chlor erwies, und dafs bei dem Oxydationsverfahren mit concentrirter Salpetersäure Silbernitrat zur Bindung des Chlors zugesetzt wird. Demzufolge hält Verfasser auf Grund seiner Erfahrungen seine Methode für vollständig zuverlässig. *Rh.*

Milch, Butter, Käse. — Meillère. Milchanalyse [3]). — Verfasser theilt einige Methoden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Extractionsstoffe, des Zuckers, des Fettes, des organischen Stickstoffs, der Salze und der Phosphorsäure in der Milch mit. *Wt.*

Methoden der Milchanalyse [4]). — Eine Beschreibung der von den beamteten amerikanischen Agriculturchemikern festgesetzten Verfahren zur Bestimmung des Wassers, der Stickstoffsubstanz, der Trockensubstanz, des Fettes (Asbest- und Papierrollenmethode), des Zuckers (polarimetrisch oder nach der Kupfermethode) und der Asche in Milch. *Fr.*

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 733; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 902. — [2]) Vgl. das voranstehende Referat. — [3]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 153—155. — [4]) Chem. News 70, 5—6.

H. Droop Richmond. Die Zusammensetzung von Milch und Milchproducten [1]). — Die Arbeit enthält einen Jahresbericht über die im Jahre 1893 ausgeführten Milchuntersuchungen im Laboratorium der *Aylesbury Dairy Company* nebst einigen Angaben über die angewandten Methoden. *Rh.*

Wilh. Thörner. Experimentaluntersuchung über den Gasgehalt der Milch und einiger Producte derselben [2]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher das Austreiben der in der Milch enthaltenen Gase sowohl unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie auch in luftverdünntem Raume gestattet. Der Gasgehalt einer *Vollmilch* (zusammengegossene Milch von vielen Kühen) schwankte in den ersten Stunden nach dem Melken zwischen 57 und 86 ccm in 1 Liter. Die Gase sind in freiem Zustande in der Milch enthalten, d. h. sie lassen sich durch einfaches Kochen leicht daraus entfernen und bestehen aus 55,5 bis 73,0 Volumproc. Kohlensäure, 4,4 bis 11,0 Volumproc. Sauerstoff und 23,0 bis 33,0 Volumproc. Stickstoff. Die chemische Zusammensetzung und besonders auch der Säuregehalt der Milch scheint hierbei ohne jeden Einflufs zu sein. Der Gasgehalt des durch Filtriren von geronnener Milch erhaltenen Serums ist trotz der dabei unvermeidlichen Gasverluste noch gröfser als der von frischer Milch. Derselbe schwankt zwischen 114 bis 172 ccm in 1 Liter und besteht aus 77,0 bis 91,0 Volumproc. Kohlensäure, 0,7 bis 4,0 Volumproc. Sauerstoff und 8,0 bis 20,0 Volumproc. Stickstoff. Demnach wird bei dem Säuerungsvorgange neben Milch- und anderen flüssigen Säuren auch noch Kohlensäure in nicht unerheblicher Menge gebildet. *Centrifugirte Milch* enthielt nur noch 27 bis 54 ccm Gase in 1 Liter und zwar: 30 bis 67 Volumproc. Kohlensäure, 2 bis 10 Volumproc. Sauerstoff und 31 bis 59 Volumproc. Stickstoff. Demnach findet beim Schleudern der Milch ein bedeutender Gasverlust statt, und zwar entweicht die Kohlensäure in den gröfsten, der Stickstoff in den geringsten Mengen. Bei fünf bis zehn Minuten andauerndem *Kochen der Milch* in offenen Gefäfsen, wie es meist im Haushalte geschieht, wird der Gasgehalt von 68 bezw. 79 ccm auf 15 bezw. 19 ccm in 1 Liter herabgemindert, wobei ganz besonders grofse Mengen Kohlensäure entweichen. Bei der *Sterilisation der Milch* in offenen Flaschen und im strömenden Wasserdampf wird die Gasmenge von 68 auf 45 ccm verringert. Nimmt man aber das Erhitzen der Milch in anfänglich schon geschlossenen Flaschen vor, so tritt kein Gasverlust ein,

[1]) Analyst 19, 73—87. — [2]) Chemikerzeit. 18, 1845—1848.

sondern der Kohlensäuregehalt wird häufig noch höher gefunden, da vor dem Erhitzen noch Gelegenheit zur Kohlensäuregährung gewesen ist. Beim Kochen der Milch in offenen Gefäfsen nimmt diese einen eigenthümlichen, den sogenannten *Kochgeschmack* an, der durch chemische Veränderungen (Bildung von Schwefelwasserstoff) entstehen soll. Dieser Kochgeschmack wird aber wahrscheinlich durch den grofsen Gasverlust und besonders durch den Verlust an Kohlensäure bedingt. Um daher einen Kochgeschmack der sterilisirten Milch zu vermeiden, erscheint es nothwendig, entweder die Milch von Anfang an in geschlossenen Flaschen zu erhitzen, oder, wenn man den in winzigen Spuren entstehenden Schwefelwasserstoff entweichen lassen will, die hierbei gleichzeitig verloren gehenden Gase durch ein späteres Einpressen von steriler Kohlensäure oder eines sterilen Gasgemisches von viel Kohlensäure mit wenig atmosphärischer Luft wieder zu ersetzen. *Fr.*

Jos. Herz. Der Nachweis der Milchfälschungen durch Vergleich mit der Stallprobe[1]). (Schlufs.) — In den Fällen, wo sich nach der Formel ein Wasserzusatz von 4 Proc. berechnet, waren am Abend statt der sieben Kühe nur fünf und diese eine Stunde später, als es sonst geschah, gemolken worden. Am anderen Morgen stieg die fettfreie Trockensubstanz jedesmal auf das Maximum des Monatsmittels von 9,295 Proc., und der Fettgehalt erhöhte sich um 0,57 Proc. In 55 Fällen war der Fettgehalt 29 mal nur wenig niedriger als bei der Probe von 24 Stunden vorher. Die Morgenmilch zeigte erheblich gröfsere Schwankungen als die Abendmilch, bei der die Zunahme des Fettes nur viermal 0,2 Proc. und zweimal 0,3 Proc. überschritt. Wegen dieser ja bereits bekannten beträchtlichen Schwankungen des Fettgehaltes der Milch geht Verfasser bei der Berechnung des Wasserzusatzes von der fettfreien Trockensubstanz aus. Handelt es sich dagegen um die Erkennung einer Abrahmung, so mufs der Gehalt an Fett und an Trockensubstanz bestimmt werden. Die Trockensubstanz der Morgen- und Abendmilch war 15- bezw. 16 mal nur wenig geringer als diejenige der Probe vom vorhergehenden Tage. Eine Milch erscheint nur dann der Abrahmung verdächtig, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz unter 27,6 Proc. und das specifische Gewicht unter 1,335 beträgt. Die einzige Ausnahme bildete der bereits erwähnte Fall, wo anstatt sieben nur fünf Kühe und dazu noch eine Stunde später als gewöhnlich gemolken wurden. An diesem Abend betrug der Fettgehalt der Trockensubstanz

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 144—145; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 121.

27,17 Proc. und stieg am anderen Tage auf 27,80 Proc. — Verfasser hält auf Grund dieser Versuche den Werth der Stallprobe für erwiesen, unter Berücksichtigung der Fehlerquellen, die durch Unregelmäfsigkeiten im Stalle entstehen. Der Stallprobe ist auch dann noch Werth beizulegen, selbst wenn dieselbe nicht innerhalb 24 Stunden nach Entnahme der Marktprobe geschehen kann. *Rh.*

Mats Weibull. Beiträge zur Analyse der Milch. I. *Ueber die Untersuchung von Sammelproben von Milch*[1]). — Zur Conservirung der Milch für analytische Zwecke ist das Kaliumdichromat empfohlen worden; von anderer Seite wurde Natronhydrat vorgeschlagen, um die geronnene Milch wieder zu verflüssigen. Beiden Methoden stehen gewisse Bedenken entgegen, die fortfallen, wenn man Ammoniak verwendet. Verfasser greift auf die von ihm früher beschriebene Methode[2]) zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes geronnener Milch zurück und hat experimentell festgestellt, dafs die Ergebnisse bei der Untersuchung von Sammelmilchproben nach diesem Verfahren mit den Durchschnittswerthen der einzelnen Milchproben gut übereinstimmen. Der Fettgehalt wird dabei bei Vollmilch etwas zu niedrig (im Durchschnitt 0,05 Proc.), das specifische Gewicht etwas zu hoch gefunden; bei Magermilch sind Unterschiede zwischen den gefundenen und den zu verwendenden Ergebnissen nicht zu constatiren. Auch Buttermilchproben können nach dem Ammoniakverfahren bequem untersucht werden. *Smdt.*

Johannes Nisius. Ueber specifisches Gewicht und Dichte[3]). — Unter Hinweis auf die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und der Dichte von Flüssigkeiten erklärt Verfasser die Angaben der Dichte für werthvoller, als die des specifischen Gewichtes. Es ist eigentlich falsch, die Grundgleichung für die Dichte $\frac{m}{v(t)} = d(t)$ auch für das specifische Gewicht anzuwenden. Bei nur relativen Bestimmungen, z. B. bei den Beziehungen von den spec. Gew. $s\left(\frac{t}{t}\right)$ verschiedener Körper, ist der Fehler ohne Einflufs auf die Resultate und daher ohne jede praktische Bedeutung. So konnte z. B. Fleischmann bei der Ableitung seiner Gleichungen ruhig die nicht ganz correcte Formel

$$s\left(\frac{15^0}{15^0}\right) = \frac{m}{v(15^0)}$$

[1]) Chemikerzeit. 18, 1567—1568. — [2]) Daselbst, S. 926; dieser JB., S. 2613. — [3]) Milchzeit. 23, 441—444; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 647.

zur Vereinfachung der Rechnungen benutzen und dennoch die Constanten völlig correct erhalten, weil die Gleichung nur eine Beziehung des spec. Gew. $s\left(\frac{15^0}{15^0}\right)$ des Wassers $= 1$, des Milchfettes 0,930, der fettfreien Trockensubstanz 1,601 ausdrückt. Bei allen absoluten Bestimmungen jedoch giebt die ungenaue Gleichung

$$s\left(\frac{t}{t}\right) = \frac{m}{v(t)}$$

auch ungenaue Resultate. Nimmt man z. B. als Mittelwerth für das specifische Gewicht der Milch bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°, den Werth 1,0315 an, also $s\left(\frac{15^0}{15^0}\right) = 1{,}0315$, so wiegt 1 Liter Milch durchaus nicht 1,0315 kg. Dies wäre nur der Fall, wenn $s\left(\frac{15^0}{4^0}\right) = 1{,}0315$, also $d(15^0) = 1{,}0315$ g/ccm wäre. Nun entspricht aber, wie Verfasser in einer Tabelle zeigt, dem Werthe $s\left(\frac{15^0}{15^0}\right) = 1{,}0315$ der Werth $s\left(\frac{15^0}{4^0}\right) = 1{,}0306$, $d\ (15^0) =$ 1,0306 g/ccm, d. h. 1 Liter Milch wiegt 1,0306 kg. Man rechnet also nach den üblichen Tabellen auf 1000000 Liter Milch stets 900 kg, d. h. fast 0,1 Proc. zu viel. *Rh.*

Mats Weibull. Beiträge zur Analyse der Milch [1]). II. *Weitere Versuche über die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei saurer Milch* [2]). — Am besten verfährt man zur Bestimmung des specifischen Gewichtes einer geronnenen Milch genau nach folgendem Verfahren: Man setzt ein bestimmtes Volumen Ammoniak — etwa ein Zehntel der Milchmenge — zu der sauren Milch, schliefst die Flasche mit einem Korkstopfen und schüttelt gut durch. Wenn die Milch leicht flüssig geworden, nach etwa einer halben bis einer Stunde, mifst man die Flüssigkeit in einem Mefscylinder ab und erfährt so die Volumina der Flüssigkeit und der Milch. Man schüttelt alsdann die Flüssigkeit durch, wartet, bis die Luftblasen entwichen sind, und bestimmt dann in der Flüssigkeit in gewöhnlicher Weise das specifische Gewicht. Bei der sehr geringen Contraction der beiden Flüssigkeiten gilt die früher bereits aufgestellte Gleichung:

$$V_{Ak} \times Sp\,G_{Ak} \times V_{Milch} \times Sp\,G_{Milch} = V_{Flüss.} \times Sp\,G_{Flüss.}$$

[1]) Chemikerzeit. 18, 926—928. — [2]) Daselbst 17, 1670; JB. f. 1893, S. 2194; vgl. auch die beiden folgenden Referate.

Die Fehler der Methode betragen nicht mehr als 0,0005, d. h. einen halben Laktodensimetergrad. — III. *Ueber die Bestimmung des Fettes in geronnener Milch.* Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, dafs beim Sauerwerden der Vollmilch ein Verlust von Fett entsteht, der jedoch während der ersten Wochen, wenn das Sauerwerden bei etwa 20° und in verschlossenen Flaschen geschieht, nicht über 0,05 Proc. steigt. (Bei Magermilch wurde ein solcher Verlust nicht beobachtet.) Zur Fettbestimmung präparirt man die geronnene Milch in gleicher Weise, wie oben angegeben, am besten mit $^1/_{10}$ Ammoniak, berechnet aus dem Gesammtvolumen die Milchmenge und aus dem Fettgehalt bei der ammoniakalischen Mischung den Gehalt von Fett in der ursprünglichen Milch. (Bei Zusatz von genau $^1/_{10}$ Ammoniak braucht man nur $^1/_{10}$ des gefundenen Fettgehaltes zu addiren, um den wirklichen Fettgehalt zu finden.) Für exacte Analysen ist es nothwendig, sowohl dem specifischen Gewichte als auch der Adhäsion der Milch Rechnung zu tragen. Wenn man daher die Milch nicht wägen, sondern messen will, mufs man eine besondere Pipette anwenden oder eine Correctur an der gewöhnlichen Pipette anbringen. Bei dem Lactokrit, Butyrometer und den Methoden, bei denen die Milch mit einer bestimmten Pipette abgemessen wird, macht man einen allerdings ziemlich constanten Fehler, der durch einen Zuschlag von 0,05 Proc. — bei normaler Milch von etwa 3 Proc. Fett und der vorgeschriebenen Ammoniakmenge — beseitigt wird. *Rh.*

Joseph Okulitsch. Zur Frage über die specifische Gewichtsbestimmung geronnener Milch[1]. — Verfasser hat durch Versuche gefunden, dafs das Ergebnifs der Bestimmung des specifischen Gewichtes der geronnenen Milch nach dem von M. Weibull angegebenen Verfahren von dem specifischen Gewicht der frischen Milch deshalb erheblich abweichen kann, weil bei der Säuerung gasförmige Zersetzungsproducte vornehmlich auf Kosten der Trockensubstanz entstehen. *Fr.*

Mats Weibull. Kann man das specifische Gewicht einer Milch, die geronnen ist, genau bestimmen[2]? — Gegenüber Okulitsch[3] hält Verfasser seine früheren Mittheilungen[3] aufrecht, die er auf Grund neuer Versuche mehr präcisiren kann. Die exacte Bestimmung des specifischen Gewichtes führt man zweckmäfsig erst eine Stunde nach dem Ammoniakzusatz aus.

---

[1]) Milchzeit. 23, 84. — [2]) Daselbst. S. 247—248. — [3]) Vgl. die beiden vorstehenden Referate.

Auch wenn die Mischung leicht flüssig geworden, sind doch noch Fehlerquellen zu vermeiden, da beim Durchschütteln der Flüssigkeit vor der Bestimmung innen kleine Luftblasen eingeschlossen werden, die das specifische Gewicht der Milch erniedrigen. Man wartet also, bis die Luftblasen aufgestiegen sind. Dauert aber dies zu lange, so fängt der Rahm an zu steigen, und die mittleren Milchschichten enthalten bei Bestimmungen mit Westphal's Wage zu wenig Fett. Auch bei der Bestimmung mit dem Pyknometer erleidet man bei Einsetzen der Glasstopfen einen Verlust von der obersten, d. h. der fettreichsten Milch. Doch dürften, wenn die Milch genügend dünnflüssig geworden, die aus diesem Umstande herrührenden Fehler höchstens + 0,0003 betragen. Verfasser betont noch, dafs alle bezüglichen Versuche unter der Voraussetzung gemacht worden sind, dafs ammoniakalische Milch sich hinsichtlich der Ausdehnung bei verschiedenen Temperaturen ganz wie wasserhaltige Milch verhält. — Schliefslich zieht Verfasser aus seinen Versuchen folgende Folgerungen: Das specifische Gewicht normaler Milch, die geronnen ist und etwa eine bis zwei Wochen gestanden hat, läfst sich nach dem Verfahren des Verfassers genau bestimmen. Bei einem Zusatz von etwa $^1/_{10}$ gewöhnlichem Ammoniak zur Milch steigt bei sorgfältigem Arbeiten der Fehler nicht über 0,0005 = $^1/_2$ Lactodensimetergrad. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dafs die sehr kleine Contraction der Flüssigkeit von dem bei Säuerung der Milch verminderten Gehalt an Trockensubstanz compensirt wird. Da die Contraction jedenfalls zu überwiegen scheint, so fallen die Resultate eher ein wenig zu hoch als zu niedrig aus. Für genaue Bestimmungen empfiehlt es sich, die vorgeschriebene Menge Ammoniak nicht allzu viel zu überschreiten. Kleine Beobachtungsfehler beeinflussen in solchen Fällen mehr das schliefsliche Resultat, und eine genaue Reduction vom specifischen Gewicht auf 15° ist unmöglich, da die Reductionstabellen schon für wasserhaltige Milch von so niedrigem specifischen Gewicht fehlen. *Rh.*

H. Timpe. Ueber die Soxhlet'sche aräometrische Fettbestimmungsmethode [1]). — Verfasser geht näher auf die theoretischen Grundlagen der Soxhlet'schen aräometrischen Methode ein. Da bei 17,5° C. 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser und 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether lösen, so berechnet sich die Menge des wasserhaltigen Aethers X nach der Formel

[1]) Chemikerzeit. **18**, 392.

$$X = \frac{432\,Ae - 36\,W}{419} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

worin W die Menge des Wassers, Ae die Menge des absoluten Aethers bezeichnet. Verfährt man nach der von Soxhlet angegebenen Vorschrift, so hat man, da 60 ccm wasserhaltigen Aethers mit dem spec. Gew. 0,7211 bei 17,5° C. 1,2 g Wasser und 42,06 g absoluten Aether, ferner die 10 ccm der zuzusetzenden Kalilauge rund 8,7 g Wasser, und schliefslich die 200 ccm Milch (mit durchschnittlich 12 Proc. Trockensubstanz) 181,2 g Wasser enthalten, insgesammt 191,1 g Wasser und 42,06 g absoluten Aether, und es berechnen sich nach obiger Formel die nach dem Durchschütteln zur Lösung des Fettes verfügbaren Mengen wasserhaltigen Aethers zu 26,95 g oder 37,37 ccm. Diese Mengen an disponiblem Aether nehmen natürlich bei steigendem Wassergehalt ab, und da bei der gleichen Fettmenge das specifische Gewicht der ätherischen Fettlösung um so gröfser sein wird, je weniger Aether zur Lösung verwandt wird, so wird das Resultat bei jedem unberechtigten Wasserzusatz zu hoch ausfallen. Man mufs daher bei der Untersuchung einer Milch mit aufsergewöhnlich hohem oder niedrigem Trockensubstanzgehalt den Wassergehalt derselben in Berechnung ziehen. Das geschieht am einfachsten mittelst der Fleischmann'schen Formel, und es erscheint danach der Wassergehalt als eine Function des specifischen Gewichtes s der Milch und des specifischen Gewichtes der Aetherfettlösung S, und demnach ist auch W eine Function dieser beiden Werthe. Wird jetzt stets die gleiche Menge Aether verwandt, so ist in Formel (1) Ae constant und X ebenfalls nur eine Function von s und S. Unter der Voraussetzung nun, dafs beim Lösen von Fett in Aether keine Volumveränderungen eintreten, läfst sich aus der Menge des Aethers, dem specifischen Gewichte der Aetherfettlösung und unter Zugrundelegung eines constanten specifischen Gewichtes des Fettes die procentische Menge Y des letzteren berechnen nach der Formel

$$Y = \frac{X(S - 0{,}7211)\,0{,}93}{0{,}7211\,(0{,}93 - S)\,\frac{v\,s}{100}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

in der X die berechnete Menge des Aethers, S das specifische Gewicht der Aetherfettlösung, v das angewandte Volumen der Milch, s deren specifisches Gewicht, sowie 0,7211 und 0,93 die specifischen Gewichte des wasserhaltigen Aethers und des Butter-

fettes bei 17,5° C. bedeuten. Da nun X eine Function von S und s ist, kann man für diese Formel auch schreiben:

$$Y = \frac{f(Ss)(S - 0{,}7211)\,0{,}93}{0{,}7211\,(0{,}93 - S)\,\frac{vs}{100}}.$$

Man ersieht daraus, dafs der procentische Fettgehalt der Milch nur abhängig ist von dem specifischen Gewichte der Milch und dem der Aetherfettlösung, und demzufolge wird sich auch eine Tabelle berechnen lassen, mittelst der man aus diesen beiden Werthen den wahren Fettgehalt genau ablesen kann. Die Richtigkeit der Formeln (1) und (2) vorausgesetzt, mufs es nun gleichgültig sein, ob man sich an die von Soxhlet vorgeschriebenen Mengenverhältnisse hält oder nicht. Verfasser stellte darauf bezügliche Versuche mit den verschiedensten Milchsorten an, indem er statt 200 ccm Milch 10 ccm Kalilauge und 60 ccm wasserhaltigen Aethers nach Soxhlet häufig 10 ccm KOH, 50 ccm Aether und 100, 50 oder nur 25 ccm Milch (Sahne) nahm und diese mit Wasser auf 200 ccm verdünnte. Die nach den Formeln (1) und (2) berechneten Werthe für den Fettgehalt stimmen unter sich ziemlich genau überein, sind aber durchweg um 0,1 bis 0,28 Proc. (bei Jerseykuhmilch sogar um 0,6 Proc.) niedriger als die entsprechenden Soxhlet'schen Zahlen. Vielleicht ist das so zu erklären, dafs ein besonders leicht verseifbarer Antheil des Butterfettes durch die concentrirte Kalilauge zersetzt und die gebildete, in Aether unlösliche Seife dem Nachweis entzogen wird. Indessen ist auch möglich, dafs das gewichtsanalytisch bestimmte Fett beim Erhitzen, etwa durch Oxydation des Oleïns, eine Gewichtszunahme erfährt, und dafs die nach dem aräometrischen Verfahren durch Berechnung gefundenen Werthe der Wirklichkeit entsprechen. Jedenfalls aber tritt Verfasser dafür ein, das bisherige Soxhlet'sche Verfahren dahin abzuändern, dafs zur Ausführung desselben bei Milch und auch bei Sahne nur 50 ccm Milch, mit 150 ccm Wasser verdünnt, event. auch der Einfachheit halber anstatt 60 ccm nur 50 ccm Aether zur Anwendung gelangen. Die Vortheile dieser Modification des Soxhlet'schen Verfahrens liegen einmal in der Verwendung geringerer Milchmengen, wodurch auch der aus der Annahme eines mittleren Trockensubstanzgehaltes der Milch sich ergebende Fehler vermindert wird, und zweitens darin, dafs bei der angegebenen Arbeitsweise die Aetherfettlösung mit gröfster Leichtigkeit sich an der Oberfläche abscheiden kann. *Rh.*

W. Mader. Ueber die Soxhlet'sche aräometrische Milchfettbestimmungsmethode[1]). — Veranlafst durch die Arbeit von H. Timpe[2]), giebt Verfasser nach einer erneuten Prüfung der Methode zu, dafs die Soxhlet'schen Zahlen etwas zu hoch ausfallen, jedenfalls aber nicht zu niedrig sind. Den Vorschlag Timpe's, das Verdünnungsverfahren allgemein anzuwenden, hält Verfasser nicht für empfehlenswerth. *Rh.*

Josef Zehenter. Ueber Fettbestimmung in der Milch mittelst Centrifugalkraft mit besonderer Berücksichtigung der Methoden von Babcock und Gerber[3]). — Die Arbeit enthält zunächst in historischer Darstellung eine ausführliche Beschreibung der verschiedenen Schleuderverfahren zur Milchfettbestimmung, die ihre Entstehung den Verfahren zur Rahmbestimmung in der Milch bezw. den diesen zu Grunde liegenden technischen Processen verdanken. Sodann theilt Verfasser eigene Versuche mit bezüglich der Genauigkeit der Methoden von Babcock[4]) und von Gerber[5]) unter steter Vergleichung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des Milchfettes im Soxhletextractor. Danach erscheinen beide Verfahren hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Resultate und der Schnelligkeit der Ausführung gleichwerthig. Die Kosten sind derzeit für Babcock's Apparat höher für eine gleiche Anzahl Probekölbchen als bei Gerber, der einzelne Versuch dagegen nur halb so theuer, da Gerber's Säuregemisch relativ viel kostet. *Rh.*

John Sebelien u. Kristoffer Stören. Ueber einige der neueren Milchfettbestimmungsapparate mit besonderer Hinsicht auf die Apparate von Babcock-Ahlborn, Thörner u. N. Gerber[6]). — Die Verfasser haben die neueren Fettbestimmungsverfahren vor Allem in Rücksicht auf die beiden Fragen geprüft: 1. Lassen sich bei mehreren Doppelbestimmungen nach einem und demselben Verfahren übereinstimmende Werthe erhalten? 2. Ist der durch das betreffende Verfahren ermittelte Werth ein wirklicher Ausdruck für den Fettgehalt der Milch? Sie kommen zu dem Schlufs, dafs man nach einiger Uebung und durch vorschriftsmäfsiges Ausführen eine so hinreichende Sicherheit erhalten kann, dafs bei den drei Verfahren die gegenseitige Abweichung zwischen mehreren Bestimmungen 0,1 Proc. Fett nicht

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 396—400; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 629. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Progr. d. k. k. Oberrealschule in Innsbruck 1893/94; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 458—459. — [4]) JB. f. 1890, S. 2559. — [5]) JB. f. 1892, S. 2600. — [6]) Chemikerzeit. 18, 1816—1820.

überschreitet. Am leichtesten scheint dieses Ziel bei dem Gerber'schen, am schwierigsten bei dem Babcock'schen Verfahren erreicht zu werden. Die Zuverlässigkeit der Methoden mufs beurtheilt werden durch Vergleichung der erhaltenen Ergebnisse mit den Werthen einer genauen Gewichtsbestimmung. Das aräometrische Milchfettbestimmungsverfahren nach Soxhlet verdient zur Prüfung anderer Methoden nicht unbedingtes Vertrauen, nachdem festgestellt worden ist, dafs in manchen Fällen sowohl die gegenseitige Abweichung der Doppelbestimmungen, als auch der Unterschied dieser von der genauen Gewichtsanalyse die zulässige Fehlergrenze überschreiten. Die Ursache dieser Abweichungen mag darin liegen, dafs die bei dem Soxhlet'schen Verfahren zur Anwendung kommende Kalilauge je nach der Zusammensetzung der Milch auf deren Fett und andere Bestandtheile das eine Mal mehr, das andere Mal weniger einwirkt. Die drei Methoden können die genaue Gewichtsanalyse ebenso wenig ersetzen, als es das Soxhlet'sche Verfahren vermag. Sie sind daher nur als Schnelluntersuchungsverfahren für die Praxis und für sonstige Zwecke brauchbar, bei welchen es auf unbedingt genaue Zahlen für die einzelnen Werthe nicht ankommt. *Fr.*

Hittcher. Fettbestimmungsmethode [1]). — Verfasser prüfte die Brauchbarkeit des von der Firma Ed. Ahlborn-Hildesheim construirten Babcock'schen Apparates und des Wollny'schen Refractometers. Der Babcock'sche Apparat gestattet bei geringen Kosten die schnelle Ausführung einer gröfseren Anzahl von Fettbestimmungen. Die Differenzen mit den nach Soxhlet's Verfahren gefundenen Zahlen betrugen bei 72,6 Proc. der Untersuchungen weniger als 0,1 Proc. und nur bei 6,6 Proc. der Proben mehr als 0,2 Proc. Bei der Untersuchung von Magermilch in den dazu bestimmten gröfseren Prüfern betrug die Differenz in keinem Falle mehr als 0,06 Proc. Der Apparat kann also dort, wo man auf eine gröfsere Genauigkeit zu verzichten geneigt ist, wohl empfohlen werden. — Das Wollny'sche Verfahren giebt bei der Untersuchung von Magermilch und Buttermilch sehr genaue Resultate; die Werthe für Milch fallen etwas zu niedrig aus, und zwar wächst die Differenz mit steigendem Fettgehalt der Milch, doch werden auch diese dem Apparate noch anhaftenden Fehler vom Erfinder demnächst beseitigt werden. *Rh.*

A. Scott. Milchanalyse vermittelst Centrifuge [2]). — Ver-

[1]) Ber. über Thätigkeit d. Vers.-Stat. u. Lehranstalt für Molkereiwesen Kleinhof-Tapiau 1894; Milchzeit. 23, 786. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 710—711.

fasser wies darauf hin, dafs die Vorzüge der *Milchanalyse vermittelst Centrifuge* in ihrer Zuverlässigkeit, in der Genauigkeit der Resultate und in ihrer schnellen Ausführbarkeit bestehen. Von den beiden für die Milchanalyse vermittelst Centrifuge zur Anwendung kommenden Centrifugen, der von Leffmann Beam und der von Lister Babcock, giebt Verfasser der Lister Babcock'schen Centrifuge den Vorzug. *Wt.*

L. Janke. Ueber einige neue Milchfettbestimmungsmethoden, insbesondere über vergleichende Untersuchungen mittelst des Soxhlet'schen aräometrischen und des N. Gerber'schen acidbutyrometrischen Verfahrens [1]). — Verfasser hat nach dem Soxhlet'schen und Gerber'schen Verfahren vergleichende Fettbestimmungen in der Milch gemacht und empfiehlt die Gerber'sche Methode wegen der Schnelligkeit der Ausführung und ihrer Billigkeit. Auch bei gerichtlich-chemischen Fällen ist sie mit Vortheil anzuwenden. Im Allgemeinen findet man nach dem Gerber'schen Verfahren bis zu 0,1 Proc. höhere Werthe als nach dem Soxhlet'schen. Die Ergebnisse stimmen am besten überein, wenn man statt der von Gerber vorgeschriebenen Temperatur von 70° nur 60° anwendet. *Fr.*

Ernst Beckmann. Beitrag zur Milchanalyse [2]). — *A. Fettbestimmung.* 25 ccm bezw. eine gewogene Menge Milch werden in einem Cylinderglas mit Glasstöpsel mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, sodann mit 2,5 ccm (bei saurer Milch bis zu 5 ccm) officinellem Bleiessig geschüttelt und schliefslich mit so viel einer Lösung von Natriumdicarbonat versetzt, bis der Niederschlag zusammengeht. Man filtrirt, bringt den Rückstand in den Glascylinder zurück, den man zur gleichmäfsigen Vertheilung des Niederschlages mit Glaskügelchen von etwa 3 mm Durchmesser beschickt. Unter diesen Umständen geht beim Durchschütteln mit Aether leicht alles Fett in diesen über, ohne dafs eine Emulsion zu befürchten wäre. Das Filter mit den noch anhaftenden Partikelchen des Niederschlages wird in einem zweiten Cylinderglas mit Aether extrahirt und derselbe Aether für den Hauptniederschlag benutzt. Der ätherische Auszug kann klar decantirt, abgedunstet, getrocknet, und sein Fettgehalt gewogen werden. Jede Milch, frische, Mager- und geronnene Milch läfst sich nach diesem Verfahren untersuchen, das auch mit dem Soxhlet'schen Extractionsverfahren übereinstimmende Resultate liefert. Bei

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 79—82. — [2]) Milchzeit. 23, 702—703; Pharm. Centr.-H. 35, 508—509.

geronnener Milch soll man vortheilhaft Bleiessig und Salmiakgeist anwenden. — *B. Gefrierpunkt.* Der Gefrierpunkt einer Milch ist von ihrem Wassergehalt, nicht aber von ihrem Fettgehalte abhängig. Normale Milch gefriert sehr constant bei — 0,54 bis 0,58°, im Mittel bei — 0,554°. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes unter denjenigen des Wassers ändert sich proportional der Concentration, sinkt also z. B. durch Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser auf die Hälfte. Zur Gefrierpunktsbestimmung kühlt man die Milch durch eine Eis-Kochsalzmischung ab und beobachtet während des Umrührens ein eingetauchtes Thermometer. Zunächst sinkt die Temperatur auf — 1 bis — 2°, sobald die Eisabscheidung beginnt, steigt sie und bleibt beim Gefrierpunkt lange unverändert. Hat man zuvor den Versuch mit destillirtem Wasser angestellt, so ist die beobachtete Differenz gleich der Gefrierpunktserniedrigung. Da ein Zusatz von 10 Proc. Wasser den Gefrierpunkt der Milch um 5,5 Hundertstel Grade ändert, so dürften die hier in Betracht kommenden Temperaturdifferenzen grofs genug sein, um Schlüsse daraus ziehen zu können. *Rh.*

H. Droop Richmond und L. Kidgell Boseley. Die Leffmann-Beam'sche Methode zur Fettbestimmung in Milch [1]). Theil III [2]). — Die Differenzen in den Resultaten von Leffmann-Beam, von Hehner und von Richmond sind auf die verschiedene Concentration und Menge der zugesetzten Schwefelsäure sowie auf eine verschiedene Beschaffenheit des Amylalkohols zurückzuführen. Es empfiehlt sich daher, auf einmal grofse Mengen von Amylalkohol und Schwefelsäure vorzubereiten und durch einige Vorversuche den Correctionsfactor für diese Reagentien, in Procenten Fett ausgedrückt, zu bestimmen. Ferner ist es zu rathen, immer eine gleich starke Schwefelsäure, am besten eine 94- bis 96 proc., zu verwenden, deren Gehalt man am zweckmäfsigsten in der Weise ermittelt, dafs man sie in Ammoniumsulfat verwandelt. In heifser Jahreszeit empfiehlt es sich, Milch und Säure entweder vorher abzukühlen oder wenigstens die Säure nur in Mengen von je 2 ccm hinzuzufügen, nach jedem Zusatz umzuschütteln, oder auch eine schwächere Säure zu verwenden. Man centrifugirt zweckmäfsig das Gemisch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minute mit einer Geschwindigkeit von 1200 bis 1500 Umdrehungen in der Minute, doch ist auch eine längere Schleuderdauer mit geringerer

[1]) Analyst 19, 62—69. — [2]) Daselbst 17, 144; 18, 130; JB. f. 1892, S. 2598; f. 1893, S. 2192.

Geschwindigkeit gleich wirksam. Zur Calibrirung der Schleudergefäfse bedient man sich der Resultate der Adams'schen oder einer anderen zuverlässigen Methode. Alsdann erzielt man mit der Methode bis auf 0,10 bis 0,15 Proc. genaue Resultate. Mit einer 6-Flaschenmaschine lassen sich so 30 bis 50 Milchfettbestimmungen in einer Stunde ausführen, doch kann dieses Verfahren Laien nicht überlassen werden. Verfasser machen noch darauf aufmerksam, dafs man die Trockensubstanz einer Milch nur dann richtig berechnen kann, wenn man das specifische Gewicht der Milch wenigstens 12 Stunden nach dem Melken bestimmt. *Rh.*

Frohwein. Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch [1]). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung des Brechungsexponenten einer Lösung von Butterfett in Aether. Man bereitet die Fettlösung wie bei der Soxhlet'schen Aräometerbestimmung. Die Vortheile des neuen Verfahrens sollen liegen: in der Genauigkeit der Resultate, in der Handfestigkeit der Apparate, in ihrer Billigkeit, in der geringen Menge der erforderlichen Lösung, im Fortfallen des Temperirens der Lösung und in der Bequemlichkeit der Beobachtungen. *Rh.*

A. N. Nahm. Eine neue Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch [2]). — 100 ccm Milch werden mit 25 ccm einer Lösung, enthaltend 4,5 Proc. KOH, 56 Proc. Aethylalkohol, 15,5 Proc. Amylalkohol und 24 Proc. eines 30proc. Salmiakgeistes, in einem Gefäfs mit Scalenrohr zum Kochen erhitzt und etwa 25 Minuten dabei erhalten, wobei man alle fünf Minuten gut schüttelt. Die gebildete Ausscheidung wird in eine Mefsröhre gedrückt, und aus dem Volumen derselben der Fettgehalt direct an der Scala der letzteren abgelesen. Die dabei verwendeten Digestionsgefäfse bestehen aus einem trichterförmigen Glaskörper, dessen unterer Theil mit einem runden Gummiboden geschlossen ist, und aus einer mit dem Glaskörper verschmolzenen engen Röhre, die an ihrem freien Ende mit einem Gummischlauch und Quetschhahn hermetisch verschlossen ist und als Scala dient. Eine besondere Vorrichtung gestattet, die Gefäfse im Wasserbade zu befestigen. Man kann mehrere derselben in ein Wasserbad stellen und daher mehrere Bestimmungen gleichzeitig ausführen.

[1]) Inaug.-Diss.; Molkereizeit. 1894, S. 22; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsmittel 9, 186—187; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1067. — [2]) Milchzeit. 23 555—558; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 669—670.

Nach beendetem Erhitzen der Mischungen werden die Quetschhähne geöffnet und die Gummiböden nach innen gedrückt, wodurch die Flüssigkeit in den Scalenansatz eintritt. Nach Schlufs des Quetschhahns verbleibt die Flüssigkeit in dieser Stellung, und man kann die obere Schicht ablesen. Die Scala ist empirisch ermittelt, hat eine Länge von ca. 20 cm, und es entspricht jeder Theilstrich einem Fettgehalt von 0,05 Proc. — Die gröfste Differenz der Resultate unter einander beträgt 0,1 Proc., gegenüber der Gewichtsanalyse ist dieselbe im Mittel + 0,055 Proc., und gegenüber Soxhlet's Verfahren im Mittel — 0,009 Proc. Bei Magermilch ist es erforderlich, die Mischung statt 15 Minuten 20 Minuten lang im Wasserbade stehen zu lassen. *Rh.*

Wilh. Thörner. Ueber einige kleine Verbesserungen am Milchwerthmesser [1]). — Verfasser hat die von ihm zuerst hergestellten und früher beschriebenen Centrifugenröhrchen zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch und der Molkereiproducte so verbessert, dafs Fettbestimmungen in Vollmilch wie in Magermilch mit Hülfe der neuen Röhrchen mit grofser Genauigkeit ausgeführt werden können. *Fr.*

Carl Böttinger. Zur Abscheidung und Bestimmung des Milchfettes [2]). — Verfasser empfiehlt folgende *Schnellmethode:* In einem in $^1/_5$ ccm getheilten sogenannten Butterprüfer werden genau 6 ccm Milch mit 1,2 g ausgeglühter amorpher Kieselsäure fünf Minuten lang geschüttelt. Die Milch gerinnt bald, und wenn man eine Minute lang vorsichtig erhitzt, scheidet sich das Fett ab. Man kühlt rasch und liest das Volumen ab. Zur Gewichtsbestimmung wird das abgeschiedene Fett mit 2 ccm Aether gemischt; die Lösung wird mit einer Pipette abgesaugt. Nachdem noch zweimal die gleichen Aethermengen zugesetzt wurden, schüttelt man die Flüssigkeit noch einmal mit 2 ccm Aether durch, filtrirt die Aetherlösungen und bestimmt den nach dem Verdunsten verbleibenden und bei 100° getrockneten Fettrückstand auf gewogenem Uhrglase. *Smdt.*

Victor Vedrödi. Die Untersuchung unserer Milchsorten [3]). — Verfasser hat 156 Milch-, Sahne- und Rahmproben zunächst nach Soxhlet's aräometrischem Fettbestimmungsverfahren und dann auch nach der neu angegebenen Methode von Liebermann-Székely [4]) untersucht. Bei einem Vergleich der nach beiden

[1]) Milchzeit. **23**, 25—62. — [2]) Chemikerzeit. **18**, 1660. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. **8**, 92—95. — [4]) Chemikerzeit. **17**, 134; JB. f. 1893, S. 2194.

Methoden erhaltenen Resultate von 130 Proben ergab sich die Brauchbarkeit des Verfahrens von Liebermann und Székely, das durchweg etwas höhere Zahlen (bis 0,15 Proc.) lieferte als die Soxhlet'sche Methode. Verfasser hält diese Werthe für unmittelbarer und verläſslicher, weil das Fett direct quantitativ bestimmt wird. Der Fettgehalt der Milch mittlerer Qualität schwankte zwischen 2 und 4 Proc., beim Obers zwischen 8 und 14 Proc., beim Milchrahm zwischen 7,37 Proc. (wahrscheinlich nur gut durchgerührte saure Milch) und 68,59 Proc. Bei der Untersuchung von Milchrahm, in welchem das Fett sehr ungleichmäſsig vertheilt zu sein pflegt, rührt Verfasser vor der Probenahme den Rahm gut in einer Reibschale mit einem Pistill durch und vermischt dann 100 ccm der so bereiteten gleichmäſsigen Flüssigkeit mit ebenso viel Cubikcentimeter Wasser. *Rh.*

Rudolf Hefelmann. Weitere Anwendungen von Werner Schmid's Verfahren zur Milchfettbestimmung[1]. — Das Schmid-sche Verfahren liefert fast durchgehends dieselben Werthe wie die gewichtsanalytische und die aräometrische Methode nach Soxhlet. Bis zu 0,4 Proc. zu hohe Ergebnisse wurden gefunden, sobald Salzsäure in dem getrockneten Butterfett nachgewiesen werden konnte. Es ist daher stets auf die Gegenwart von Salzsäure zu prüfen, bevor die Fettbestimmung nach Schmid als einwandsfrei angesehen wird. Das Verfahren eignet sich gleich gut zur Bestimmung von Fett in Käse, Butter, Fleisch, Eigelb und zur Bestimmung von Fettsäuren in eiweiſshaltigen Seifen (Milchseife, Eierseife). *Fr.*

P. Fernandez-Krug und W. Hampe. Ueber eine neue Methode der Milchfettbestimmung[2]. — 5 ccm Milch werden in einer Nickelschale von 200 ccm Inhalt mit etwa 7,5 g geschlämmtem und ausgeglühtem Kaolin durch Zerdrücken und Umschaufeln innig gemengt. Die in der krümeligen Masse enthaltene Feuchtigkeit wird durch Vermischen mit 5 g fein gepulvertem wasserfreien Natriumsulfat chemisch gebunden. Das Milchfett bleibt dabei unverändert. Die gänzlich trockene Masse wird in einer Stöpselflasche von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Aether etwa fünf Minuten lang kräftig umgeschüttelt. Von der wasserklaren ätherischen Flüssigkeit werden 5 ccm abgehoben. Das Gewicht des Milchfettes wird in einem gewogenen Glaskölbchen nach Verdunsten des Aethers ermittelt. Die Bestimmung ist leicht und rasch aus-

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 251—252. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 683—687 und 709—710.

zuführen, liefert für Vollmilch, Buttermilch und saure Milch gleich gute Ergebnisse und steht dem üblichen gewichtsanalytischen Verfahren an Genauigkeit nicht nach. Die Verfasser haben eine Art von Schnellwage ersonnen, mit deren Hülfe man unmittelbar den Fettgehalt der Milch in Procenten ablesen kann. Auch das specifische Gewicht der Milch läfst sich mit der ausführlich beschriebenen Wage schnell und genau bestimmen. *Fr.*

Gottlieb und Schmidt. Versuche über Fettbestimmung in saurer und geronnener Milch nach verschiedenen Verfahren [1]). — Nach dem Soxhlet'schen Verfahren hält es schwer, bei fettarmer Milch die Aetherlösung in hinreichender Menge zu gewinnen, nach dem Adams'schen Verfahren ist bei sehr fettarmer Milch eine vollständige Extraction schwer zu erreichen. Dazu tritt bei saurer Milch als Fehler die Löslichkeit der Milchsäure in Aether, oder wenn die Säure durch einen Ueberschufs von Alkali abgestumpft wird, die Gefahr der Verseifung des Milchfettes beim Eintrocknen. Aus diesen Gründen hat das milchwirthschaftliche Institut Proskau die neuesten gewichtsanalytischen Verfahren geprüft mit dem Ergebnifs, dafs die Extraction nach Gottlieb und Schmidt vollständig genaue Resultate giebt. *Fr.*

P. Vieth. Zur Berechnung der Bestandtheile der fettfreien Milchtrockensubstanz [2]). — Wenn die Anwendung der Fleischmann'schen Formel gestattet, auf Grund der leicht auszuführenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes und des Fettgehalts den Gehalt an Gesammttrockensubstanz und an fettfreier Trockensubstanz zu berechnen, so hat man damit schon einen Einblick in die Zusammensetzung der Milch gewonnen. Man kann aber sich auf rechnerischem Wege noch tiefere Einsicht in die Zusammensetzung der Milch verschaffen. Die Möglichkeit der Anwendbarkeit von Formeln, wie die Fleischmann'schen, ist ja nur dadurch zu erklären, dafs das specifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz stets sehr nahe dasselbe ist. Das kann aber nur dann der Fall sein, wenn die einzelnen Bestandtheile, aus denen sich die fettfreie Trockensubstanz zusammensetzt — Proteïnstoffe, Milchzucker und Aschensalze —, in annähernd gleichem Verhältnifs in den verschiedensten Milchproben vorhanden sind. Dieses Verhältnifs ergab sich nun bei zahlreichen, vom Verfasser ausgeführten vollständigen Milchanalysen für

[1]) Viertelj. Chem. Nahrungs- u. Genufsm. 8, 216—217. — [2]) Hannoversche land- und forstwirthschaftliche Zeitung 1894, Nr. 7; Ref.: Milchzeit. 23, 187.

Proteïn : Milchzucker : Asche = 10 : 13 : 2. Unter Zugrundelegung der von Nisius („Kleine Tafeln zur Berechnung der abgekürzten Milchuntersuchung“) umgeänderten Fleischmann'schen Formel kann man demnach auf Grund der Bestimmung des specifischen Gewichts und des Fettgehalts einer Milchprobe die vollständige Zusammensetzung der Milch, wie folgt, berechnen:

Gefunden: Spec. Gew. 1,0315, Fett . . . . 3,44 Proc.
Berechnete fettfreie Trockensubstanz . . . 8,83 „

Proteïnstoffe $\frac{8,83}{25} \cdot 10 = 3,53$ Proc., Milchzucker $\frac{8,83}{25} \cdot 13 = 4,59$ Proc., Asche $\frac{8,83}{25} \cdot 2 = 0,71$ Proc. und Wasser = 87,73 Proc. *Rh.*

Schaffer. Bestimmung des Säuregrades der Milch [1]). — Dazu empfiehlt Verfasser einen einfachen Apparat, ein *Lactoacidimeter* (Bezugsquelle: Optiker Büchi, Bern), der eine schnelle Bestimmung gestattet. Man verfährt in der Weise, dafs man in das kleine untere Ansatzrohr bis zur Marke 2 ccm Phenolphtaleïn, in den unteren erweiterten Theil 50 ccm Milch und darauf durch den oberen so viel (zunächst etwa 4 ccm) Cubikcentimeter $^1/_4$ normal Natronlauge zufliefsen läfst, bis bleibende Rothfärbung eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter und den Säuregrad liest man an der Theilung ab. Ein Durchschütteln des Apparates behufs Durchmischung der Flüssigkeit ist zu vermeiden, um die Bildung von Schaum zu verhindern, statt dessen läfst man die Flüssigkeit durch Beugen des Apparates in den oberen Theil und dann wieder zurückfliefsen. *Rh.*

L. Vaudin. Ueber die Citronensäure und das Calciumphosphat in der Milch [2]). — Behufs Bestimmung der Citronensäure in der Milch werden 20 Liter derselben durch Centrifugiren entrahmt und dann coagulirt. Zur Klärung des Serums kocht man dasselbe mit Bleiweifs und filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiacetat, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und zersetzt ihn nach dem Auswaschen und Vertheilen in Wasser mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelbleiniederschlag dampft man im Vacuum ein, läfst den Rückstand mehrere Tage in Berührung mit Aether stehen und trocknet den Aetherrückstand im Exsiccator ein. — Filtrirt man frische Milch durch ein poröses Thonfilter bei fast 0°, so dafs sie nicht in Milchsäuregährung übergeht, und erhitzt man darauf

[1]) Bernische Blätter für Landwirthschaft; Staz. sperim. agrar. ital. 26, 164—167 (Uebersetzer: N. Bochicchio). — [2]) Ann. Inst. Past. 8, 502—505; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 591—592.

das Filtrat, so scheidet sich daraus das Tricalciumphosphat aus, das beim Erkalten sich wieder auflöst. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Verfasser an, dafs die in Lösung befindlichen Proteïnsubstanzen durch die Wärme eine geringere Acidität erlangen, und dafs dadurch ihr Einflufs auf die Löslichkeit des Kalksalzes vermindert wird, so dafs sich ein Theil desselben auszuscheiden vermag. Viel wahrscheinlicher aber ist es, dafs die Citronensäure als Alkalisalz das Tricalciumphosphat in Lösung hält. Diese Salze sowohl als auch Alkaliphosphate existiren im Milchserum in ganz bestimmten Verhältnissen zu einander. — Die Citronensäure schwankt ihrer Menge nach in der Kuhmilch zwischen 1 und 1,5 g im Liter, in der Stutenmilch zwischen 0,6 und 0,8 g im Liter. Ihr Vorkommen in der Milch ist nach Verfasser auf die Zersetzung der Lactose innerhalb der Brustdrüsen zurückzuführen. *Rh.*

F. Schaffer. Die Anwendung der eudiometrischen Methode zur Untersuchung von Milch, Lab und Wasser für Käsereizwecke [1]). — Ein cylindrisches Gefäfs [2]) ist mit einem Glasstöpsel hermetisch verschlossen, der in seiner Mitte eine Rohrleitung trägt, die zu einer in Cubikcentimeter eingetheilten Bürette führt. Diese hat oben einen Hahn und ist unten durch ein gekrümmtes Rohr mit einer Glaskugel verbunden. Die gekrümmten Verbindungsröhrchen bleiben, solange der Druck auf beiden Seiten gleich grofs ist, mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt. Der Apparat besteht ganz aus Glas, bezw. kann das cylindrische Gefäfs auch aus Metall hergestellt sein. Bei seinem Gebrauch sterilisirt man zunächst das mit einer 100 ccm Marke versehene cylindrische Gefäfs oder wäscht es mit heifser Sodalösung oder noch besser mit concentrirter Schwefelsäure gut aus und spült mehrmals mit gekochtem Wasser nach. Darauf füllt man bis zur 100 ccm-Marke Milch ein, stellt den Apparat in ein Wasserbad, das man auf 38° hält, beschickt das Röhrensystem mit einer antiseptischen und gefärbten Flüssigkeit (etwa 0,5 procentige mit Säurefuchsin versetzte Schwefelsäure), die man sich bis zu den an der Rohrleitung und an der Glaskugel befindlichen Marken einstellen läfst. Reine normale Milch liefert innerhalb 12 Stunden keine nennenswerthen Mengen von Gas. — Labflüssigkeit untersucht man in der gleichen Weise. Dem zu untersuchenden Wasser setzt man auf 75 ccm 25 ccm

---

[1]) Landw. Jahrb. der Schweiz 7, 72—80; Schweiz. Wochenschr. Pharm. **32**, 17—20; 29—34; Staz. sperim. agrar. ital. **26**, 32—47; Ref.: Milchzeit. **23**, 349. — [2]) Abbildung auch Chem. Centr. **65**, II, 223; Bezugsquelle Optiker Büchi in Bern.

sterilisirte Milch zu. So z. B. gaben 11 Milchproben 0 bis 24 ccm Gas (eine mit dem Bac. Guillebeau inficirte sogar 82 ccm), 5 Labsorten 3,2 bis 44, und 22 Wasserproben 3 bis 30 ccm Gas. *Rh.*

R. Lezé und E. Hilsont. Die Labprobe der Milch[1]. — Verfasser halten die Labprobe für ein in der Praxis werthvolles Erkennungsmittel der Beschaffenheit der Milch und haben daher ein brauchbares Verfahren der Probe ausgearbeitet. Die Wirkung des im Handel vorkommenden Labs wurde gleich 1 : 10000 angenommen, so dafs 10000 Liter Milch bei 35° mit 1 Liter Lab in 40 Minuten zum Gerinnen gebracht werden können. Für die Untersuchung der Milch wird jedoch die zehnfach gröfsere Menge Lab — auf 100 ccm Milch 1 ccm Lablösung — genommen, um das Gerinnen in vier Minuten zu bewirken. Verfasser fanden nun, dafs die Zeit, in welcher die Milch gerinnt, von einer Anzahl Factoren abhängig ist. Die Gerinnung wird beschleunigt durch die in der Milch natürlich enthaltene Kohlensäure oder durch Zugabe der Säure in Form von Selterswasser, ferner durch in der Milch vorhandene oder künstlich zugesetzte feste indifferente Stoffe, wie Fett, Stärke, Sägespäne und schliefslich durch eine eintretende Säuerung der Milch. Die Gerinnung wird verzögert durch vorheriges Erwärmen der Milch, sowie durch einen Zusatz von Wasser. Milch von guter Beschaffenheit gerinnt binnen $3^1/_2$ Minuten. Milch, welche in weniger als 2 Minuten gerinnt, ist sowohl für den unmittelbaren Genufs, als auch zur Käsebereitung ungeeignet. *Kp.*

M. L. Vaudin. Ueber die chemische Zusammensetzung des Colostrums der Kuh[2]. — Verfasser hat das *Colostrum* von *Kühen* kurz vor, sowie unmittelbar und fünf Tage nach dem Kalben untersucht und dabei Folgendes gefunden (s. nebenstehende Tabelle). Aus den weiteren Ausführungen, in denen an der Hand der Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile zu einander die Unterschiede zwischen normaler und der Colostralmilch gezeigt werden, sei noch hervorgehoben, dafs das Serum der letzteren lösliche Sulfate enthält. Dieselben treten zuerst in der einige Tage vor dem Kalben gemolkenen Milch auf, sind am reichlichsten kurz vor und am Tage des Kalbens vorhanden und nehmen dann stufenweise wieder bis zum Normalwerden der Milch ab. Die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure beträgt am Ende der Lactation vor dem Kalben 0,15 bis 0,25 g im Liter, kurz vor und am Tage des Kalbens 0,45 bis 0,60 g pro Liter.

---

[1] J. de l'Agriculture 1894; Milchzeit. 23, 362—363. — [2] Bull. soc. chim. [3] 11, 623—625.

In 100 Theilen sind enthalten	Vor dem Kalben	Unmittelbar nach dem Kalben				Fünf Tage nach dem Kalben
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Extract (bei 95°) . .	27,615	24,49	27,356	22,47	24,17	14,37
Butterfett	1,30	6,32	3,84	1,36	2,42	5,18
Milchzucker	1,52	2,17	2,366	1,023	2,86	4,07
Lösliche Asche . . .	0,278	0,250	0,220	0,271	0,190	0,26
Unlösliche Asche . .	0,809	0,839	0,830	0,791	1,02	0,51
Calciumphosphat . .	0,622	0,630	0,660	0,605	0,87	0,38
Proteïnstoffe	23,705	14,91	20,10	19,025	17,68	4,35
Säure im Liter (als P_2O_5 berechnet)	3,48	2,72	3,36	2,64	2,80	1,60

Smdt.

Methoden der Butteranalyse [1]). — Es sind beschrieben die Verfahren der Butteranalyse, wie sie von der Gesellschaft der beamteten amerikanischen Agriculturchemiker [Association of Official Agricultural Chemists (American)] auf der Versammlung zu Chicago im August 1893 angenommen worden sind, und zwar: Mikroskopische Prüfung der Butter im polarisirten Licht und der in einer ätherischen Lösung der Butter nach 12- bis 24 stündigem Stehen erhaltenen Krystalle; Probeentnahme für die chemische Analyse; Bestimmung von Wasser, Fett direct oder durch Bestimmung des Nichtfettes, Caseïn und Asche; Bestimmung von Salz, des specifischen Gewichtes bei der Temperatur des kochenden Wassers, des Schmelzpunktes, der flüchtigen Säuren und der Jodzahl. *Fr.*

W. Hofmeister. Untersuchungen betreffs des Wassergehaltes der Butter [2]). — Mittelst Handbetrieb hergestellte Butter (Bauernbutter) wies einen Gehalt von 12,9 bis 22,4 Proc. Wasser auf. Das Mittel der 28 Proben war 15,9 Proc. Die durch Maschinenbetrieb bereitete Butter enthielt 11,08 bis 16,47 Proc. Wasser. Das Mittel der 10 Proben war 13,55 Proc. Im Durchschnitt zeigten sämmtliche Proben einen Wassergehalt von 15,3 Proc. *Fr.*

du Roi. Bericht über Untersuchungen und Versuche betreffend den Wassergehalt der Butter [3]). — Butter aus Genossenschaftsmolkereien (59 Proben) hatte im Durchschnitt 12,31 Proc. Wasser (Höchstgehalt 14 Proc.); aus Gutsmolkereien (16 Proben)

[1]) Chem. News **69**, 283—284, 294—296. — [2]) Milchzeit. **23**, 53. — [3]) Daselbst, S. 116—117.

im Durchschnitt 13,36 Proc. Wasser (Höchstgehalt 15,12 Proc.). Bei Bauernbutter (25 Proben) betrug der Wassergehalt 9,43 bis 17,24 Proc. Das Mittel sämmtlicher 100 Proben war 12,56 Proc. Bei allen Proben mit mehr als 15 Proc. Wasser war ein Fehler oder ein Versehen bei der Herstellung nachzuweisen. Als Grenze für den zulässigen Wassergehalt schlägt Verfasser 16 Proc. vor, nachdem durch Versuche festgestellt war, dafs selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen bei der Bereitung 15 Proc. Wasser nicht überschritten werden. Bei gleicher Verarbeitung und Herkunft enthielt die gesalzene Butter 1 Proc. Wasser weniger als die ungesalzene. *Fr.*

Weigmann. Wassergehalt der Butter [1]). — Butter aus der eigenen Versuchsmolkerei (30 Proben) wurde mit dem gleichen Ergebnifs wie von du Roi (siehe vorstehendes Referat) untersucht. Bei anderen Buttersorten wurden 16 bis 17 Proc., bei einer Molkenbutter gleich nach dem Buttern 31,4 Proc. Wasser gefunden. *Fr.*

O. Henzold. Wassergehalt schleswig-holsteinischer Butter [2]). — Zur Untersuchung kamen 101 Proben, von denen 23 aus Hofmeiereien und 26 aus Genossenschaftsmeiereien stammten, während die übrigen in der Kieler Versuchsstation selbst gewonnen waren. Der Wassergehalt der Hofbutterproben (23) schwankte zwischen 7,82 und 19,26 Proc. (Mittel 12,77 Proc.), derjenige der Generalmeiereien (26) zwischen 11,07 und 17,57 Proc. (Mittel 13,06 Proc.). Als höchster Wassergehalt unter normalen Verhältnissen gewonnener Butter (37 Proben) trat ein solcher von 16,81 Proc., als niedrigster 5,90 Proc. auf. Ein Buttern bei zu hohen Temperaturen bezw. ein Ueberbuttern hatte Wassermengen von 18,32 bis 11,07 Proc. (Mittel 13,73 Proc.) zur Folge, also durchschnittlich 2,66 Proc. mehr als unter normalen Butterungsverhältnissen. — Sämmtliche 101 Butterproben hatten im Maximum einen Wassergehalt von 19,26, im Minimum 5,9 Proc., Mittel 12,96 Proc. Von 13 Proc. der Proben betrug derselbe über 15 Proc., von 5 Proc. über 16 Proc. *Rh.*

H. Droop Richmond. Die nähere Zusammensetzung der Butter [3]). — In Fortführung der Untersuchungen von Vieth [4]) hat Verfasser den Wassergehalt von 560 Proben (143 englischen und 417 auswärtigen) Butter bestimmt. Als den höchsten in einer

[1]) Milchzeit. 23, 131. — [2]) Daselbst, S. 684—685. — [3]) Analyst 19, 16—18. — [4]) Daselbst 16, 1; JB. f. 1891, S. 2724.

Butter zulässigen Wassergehalt nimmt Verfasser mit Vieth 16 Proc. an. *Rh.*

Gerber. Ueber Acid-Butyrometrie mit Versuchen[1]). — Aus den zahlreichen vergleichenden Versuchen geht hervor, dafs die Fettbestimmung nach dem acidbutyrometrischen Verfahren durchgehends gut mit den Werthen übereinstimmt, welche auf gewichtsanalytischem Wege und nach der Soxhlet'schen Arbeitsweise erhalten werden. *Fr.*

N. Gerber. Acid-Butyrometrie[2]). — Der Prospect enthält verschiedene Verbesserungen gegenüber früheren Mittheilungen[3]), so die Anwendung technisch reiner Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,820 bis 1,825 bei 15°, statt des kostspieligeren Gemisches von Essigsäure und Schwefelsäure, ferner den dadurch wieder ermöglichten Gebrauch der ursprünglichen, doppelt gröfseren, einseitig offenen Butyrometer für flüssige Producte, wodurch eine schnellere Fällung, eine raschere Lösung und eine bequemere Entleerung und Reinigung erreicht wird. Weiter tritt an die Stelle der bisherigen Spitzencentrifuge die Excelsiorcentrifuge, System F. Hugershoff, die eine eigenthümliche Abzugsvorrichtung besitzt, mittelst welcher sowohl die Anfangsgeschwindigkeit der Centrifuge bedeutend erhöht wird, als auch während des Ganges zu irgend einer Zeit beliebig die Schnelligkeit gesteigert werden kann. Dadurch wird die Separirung der Fettlösung besonders bei Mager- und condensirter Milch wesentlich erleichtert und abgekürzt. Die Butyrometer werden auch nicht mehr direct in den Klammern des Centrifugenstellers befestigt, sondern erst in Metallhülsen eingelegt. Dadurch ist die Gefahr des Zerbrechens der Butyrometer beim Einklammern vermieden und bei allenfallsigem Zerbrechen des Glaskörpers während des Centrifugirens das Herumspritzen der Säure ausgeschlossen. Speciell für die schnelle und exacte Abwägung der festen Producte (Rahm, Butter, Käse) in den zu den beiderseitig offenen Butyrometern gehörigen Becherchen giebt der Prospect eine kleine Balkenwage mit Reitergewichten an, und sind darüber, wie über den Apparat, die Mengenverhältnisse, das Centrifugiren u. s. w. genaue Gebrauchsanweisungen und Arbeitsvorschriften dem Prospect beigefügt. *Rh.*

C. A. Lobry de Bruyn. Das Oleorefractometer in der Butteranalyse[4]). — Nach Richmond soll normale Butter im Oleo-

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 130—131. — [2]) Prospect; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 128—129. — [3]) JB. f. 1892, S. 2600; s. auch vorstehendes Referat. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1400—1401.

refractometer von Amagat und Jean 28 bis 34° anzeigen, Butter mit einer Refraction unter 28° verdächtig sein, einen Margarinezusatz erhalten zu haben, solche mit einer Refraction unter 20° mindestens 50 Proc. Margarine enthalten. Verfasser widerspricht diesen Ausführungen und weist darauf hin, dafs viele reine holländische Buttersorten mit normalem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren Refractionen von 21 bis 26° zeigen; andererseits geben verschiedene Margarinesorten abweichende Zahlen, wie aus den früher gemachten Beobachtungen hervorgeht [1]). Die verschiedene Refraction der Margarine dürfte von der Art der verwendeten Fette abhängig sein. Im Anschlufs an diese Mittheilung wird die Beobachtung veröffentlicht, dafs zu der Verseifung der Butter nach Kreis-Pinette jede Schwefelsäure von 1,80 bis 1,82° genommen werden kann. An Stelle von Permanganat nimmt Verfasser 15 bis 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation der schwefligen Säure, indem er durch einen blinden Versuch feststellt, dafs aus dem Wasserstoffsuperoxyd keine flüchtigen Säuren überdestilliren. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren wird nach Kreis-Pinette etwas höher gefunden, als nach der Reichert-Meifsl'schen Methode. *Smdt.*

Halenke. Ueber Butteruntersuchungen mit dem Refractometer [2]). — Das Butterrefractometer kann nur ein Hülfsmittel in der Hand des Chemikers sein, darf aber nicht Polizeibeamten überlassen werden, da dabei die Temperatur peinlich beobachtet werden mufs. Als Kriterium zur Beurtheilung der Butter betrachtet Verfasser die Reichert-Meifsl'sche Zahl. Aus seinen zahlreichen Versuchen folgert Verfasser, dafs Proben, die eine Ablenkung bis zu 51 Scalentheilen bei 25° zeigen, unverfälschte Naturbutter sind. Zwischen den refractometrischen und den Reichert-Meifsl'schen Zahlen besteht kein absoluter Parallelismus. Durch Bestimmung im Zeifs'schen Butterrefractometer können immerhin viele Proben, als rein erkannt, der umständlichen chemischen Untersuchung entzogen werden. Jedoch darf diese nicht unterbleiben bei Proben, die bei 25° eine gröfsere Ablenkung als 51 Scalentheile zeigen. *Rh.*

Carlo Besana. Das Polarisationsmikroskop und das Refractometer Zeifs in ihrer Anwendung bei der Untersuchung von Butter [3]). — Reine, frische Butter zeigt unter dem Polarisationsmikroskop ein Aggregat von sehr feinen, gleichmäfsig rosa gefärbten Kügelchen,

[1]) JB. f. 1892, S. 2605. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 467—473. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 601—614.

Margarine dagegen in allen Farben glänzende Körner. Man kann so reine, frische Butter von Margarine bezw. mit Margarine verfälschter Butter wohl unterscheiden. Aber es zeigte sich, dafs geschmolzene oder alte Butter, dafs sogar Butter überhaupt bei Gegenwart von Borsäure, Salicylsäure, Milchzucker u. s. w. ebenfalls margarineartige Färbungen annahm. Verfasser kommt daher zu dem Schlufs, dafs das Polarisationsmikroskop nur als Selectionsinstrument zu verwerthen ist und als solches in der Praxis Dienste leisten kann, um schnell zu entscheiden, ob eine unverfälschte Probe vorliegt, bezw. ob dieselbe noch näher zu untersuchen ist, falls im Gesichtsfelde Vielfärbungen auftreten. In gleicher Weise, auch nur als Selectionsinstrument, ist das Zeifs'sche Refractometer zu verwenden, dessen Gebrauch aber auf die chemischen Laboratorien zu beschränken ist. — Für 108 Butterproben fand Verfasser bei 35°, die er für die geeignetste Temperatur für derartige Untersuchungen hält, die Refractometerzahlen 44,8 bis 47, für Oleomargarin 50 bis 51, für Cocosfett 38,2, für Olivenöl 57, für Sesamöl 62. Danach wird man bei Butter, die eine Refractometeranzeige höher als 46 besitzt, zur Bestimmung ihrer flüchtigen Säuren schreiten müssen. *Rh.*

W. H. Beal. Bestimmung der flüchtigen und unlöslichen Säuren im Butterfett [1]). — Verfasser verfährt dabei folgendermafsen: 2,8 bis 2,9 ccm des geschmolzenen Butterfettes = 2,5 g werden in gewogenem Erlenmeyer-Kolben von enger, hoher Form durch Kochen mit 2 ccm 30 proc. Kalilauge und 5 ccm 95 proc. Alkohol verseift (Dauer der Verseifung etwa fünf Minuten). Man destillirt 500 ccm ab, bestimmt durch Titration die flüchtigen Säuren, filtrirt, reinigt die im Kolben und Kühler zurückgebliebenen unlöslichen Säuren durch Auskochen mit Wasser, giefst die erkalteten Waschwässer durch das oben benutzte Filter und zieht dasselbe mit heifsem Alkohol aus. Man fügt die alkoholische Lösung zu der Hauptmenge der unlöslichen Säuren im Kolben, dampft ab und trocknet den Rückstand. *Rh.*

Meillère. Bestimmung der unlöslichen und nicht flüchtigen Fettsäuren [2]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers verfährt man zur *Bestimmung der Fettsubstanz in Butter* am besten in der Weise, dafs man die Butter auf dem Wasserbade erhitzt, mit einem Ueberschusse von gebranntem Gyps versetzt, aus der Masse die Fettsubstanz mit Aether extrahirt und die ätherische

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **16**, 673—676. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] **29**, 60—62.

Lösung eindunstet. Von dem so gewonnenen geschmolzenen Fett werden 2 ccm in ein gewogenes, mit Uhrglas als Deckel versehenes Becherglas von 4 cm Durchmesser und 7 cm Höhe gebracht, eine Stunde auf 70° erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Zur Verseifung giebt man dann 5 ccm einer 0,5 g Kali in 5 ccm enthaltenden alkoholischen Kalilauge zu dem Fett und erhitzt wieder eine Stunde auf 70°. Das Verseifungsproduct wird dann mit 250 ccm siedenden Wassers aufgenommen, die Lösung in einen 2 Liter-Kolben gebracht, mit kaltem Wasser bis auf 2 Liter aufgefüllt, die Lösung sofort mit 5 ccm syrupöser Phosphorsäure versetzt und die Lösung stark umgeschüttelt, damit die unlöslichen Säuren sich zusammenballen. Dieselben werden auf ein kleines, gewogenes Filter abfiltrirt, und das Filter mit dem Niederschlage bei 70° bis zum constanten Gewicht getrocknet, wozu im Allgemeinen vier Stunden genügen. Verfasser fand auf diese Weise, dafs die Butter im Mittel 87,70 Proc. bei 70° nicht flüchtige Fettsäuren enthält. Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren neutralisirt man am besten das saure Filtrat und dampft es auf ca. 110 ccm ein. Dann übersättigt man den Rückstand mit einer nicht flüchtigen Säure, destillirt sofort 100 ccm ab und titrirt das Destillat mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge. 1 g Butter erfordert hier zur Neutralisation 6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. *Wt.*

Seyda und Woy. Vergleichung der bei Prüfung von Butter auf Margarinezusatz üblichen chemisch-analytischen Methoden [1]. — Von den drei in Betracht kommenden Methoden — Bestimmung der Köttstorfer'schen, der Reichert-Meifsl'schen und der Hehner-Zahl — ist die erstere die verläfslichste und am schnellsten zu ermitteln. Liegt die Köttstorfer'sche Zahl unter 221, so ist eine Verfälschung der Butter mit Margarine als erwiesen zu betrachten. Wenn die Köttstorfer'sche Zahl zwischen 221 und 225 liegt, wird man zur Beurtheilung der Butter die Reichert-Meifsl'sche Zahl und andere Methoden heranziehen müssen. Die Reichert-Meifsl'sche Zahl ist weit gröfseren Schwankungen, auch bei reinen Butterarten, unterworfen, als die Köttstorfer'sche Zahl, so dafs man von der Aufstellung einer Grenzzahl am besten wohl ganz und gar Abstand nimmt. Völlig sicher giebt sie eine Margarineverfälschung erst an, wenn sie wesentlich niedrig, mindestens unter 18, liegt, in diesem Falle wird aber meist schon die Köttstorfer'sche Zahl über einen Margarinezusatz entscheidende Auskunft gegeben haben. Die Hehner'sche Methode

---

[1] Chemikerzeit. 18, 906—907.

endlich ist grofsen Schwankungen unterworfen, höchst umständlich und kann keine ausschlaggebende Bedeutung erlangen, sie dürfte für den Chemiker nur von Interesse sein, wenn sie das Resultat der beiden anderen Methoden bestätigt. Zum Schlusse weisen Verfasser darauf hin, dafs bei gerichtlichen Untersuchungen immer nur die Ergebnisse gleich scharfer Methoden mit einander verglichen bezw. einander entgegengestellt werden dürfen. *Rh.*

C. Bünte. Ueber die in Vorschlag gebrachten Modificationen der Reichert-Meifsl'schen Butterprüfung auf Margarinezusatz und eine neue Methode zur exacten Ermittelung der Reichert-Meifsl'schen Zahl[1]). — Bei einer Prüfung der Kreis'schen Modification[2]) fand Verfasser dieses Verfahren völlig unbrauchbar. Denn bereits geringe Temperaturschwankungen bedingen dabei bedeutende Differenzen, und wenn man auch genau nach der Vorschrift von Kreis arbeitet, erhält man doch, trotz der Erhöhung der Resultate in Folge der bei dem Kreis'schen Verfahren sich entwickelnden schwefligen Säure, die Menge der flüchtigen Säuren weit geringer, als nach dem Reichert-Meifsl'schen Processe. Demzufolge ist bei der Kreis'schen Modification die Verseifung nur eine unvollständige und hängt einerseits von der Concentration der Schwefelsäure, andererseits von der Temperatur des Butterfettes ab. Auch erleidet letzteres aufser der Spaltung in Fettsäuren und Glycerin offenbar bei der Verseifung mit Schwefelsäure noch anderweitige Zersetzungen, wie es sich schon an der bei der Operation auftretenden Bräunung der Flüssigkeit erkennen läfst. Die von Prager und Stern[3]), sowie andererseits von Pinette[4]) vorgeschlagenen Abänderungen des Kreis'schen Verfahrens hält Verfasser für theils zu umständlich, theils nicht zuverlässig genug. Um zu übereinstimmenden Resultaten mit der alten Reichert-Meifsl'schen Methode, die innerhalb gewisser Grenzen bei genauer Innehaltung der Vorschrift brauchbare Werthe liefert, zu gelangen, empfiehlt Verfasser, unter genauer Innehaltung der Temperatur, der Concentration der Säure und der Kolbengröfse folgendermafsen zu verfahren: Man stellt einen Erlenmeyer-schen Kolben von ca. 1 Liter Inhalt mit dem abgewogenen Butterfett, ca. 5 g, in einen Trockenschrank, bis Beides auf 100° erwärmt ist, fügt dann 10 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,8355 hinzu. Während dieser Zeit neigt man den Kolben hin und her und schwenkt bis zur Lösung des Fettes um, stellt den-

[1]) Chemikerzeit. 18, 204—206. — [2]) JB. f. 1893, S. 2176, 2204. — [3]) Daselbst, S. 2205. — [4]) Daselbst, S. 2204.

selben sodann zehn Minuten lang auf ein Wasserbad von 30 bis 32° C., fügt unter stark kreisender Bewegung des Kolbens 150 ccm Wasser hinzu, titrirt mit concentrirter Permanganatlösung unter Umschwenken, bis einige Augenblicke die Rothfärbung anhält, und verfährt dann weiter, wie bei der alten Methode. — Das specifische Gewicht der verwendeten Schwefelsäure mufs mindestens auf drei Stellen genau sein, da nach Versuchen des Verfassers schon geringe Veränderungen der Concentration die Resultate beeinflussen. *Rh.*

C. Violette. Mittheilungen über Butter und Margarine [1]. — Die von Hehner und Angeli angegebenen Verfahren zur Bestimmung der flüchtigen und nicht flüchtigen Säure in Butter und Margarine leiden bekanntlich an verschiedenen Fehlerquellen, die Verfasser kurz bespricht. Beispielsweise enthielten die fixen Säuren aus 10 g Butter noch nach 20 maligem Waschen mit einer Gesammtmenge von 5 Liter kochenden Wassers 1 Proc. flüchtige Säuren. Es beruht dies auf der weit gröfseren Löslichkeit der flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Capronsäure u. s. w.) in den fixen Fettsäuren gegenüber ihrer Löslichkeit in Wasser. Am zweckmäfsigsten erwies es sich, die Bestimmung der flüchtigen Säuren folgendermafsen, in Anlehnung an das 1890 vom Verfasser der Akademie vorgelegte und neuerdings nach den Angaben von Duclaux modificirte Verfahren auszuführen: 5 g Butterfett werden, eventuell unter schwachem Erwärmen, in 25 bis 30 ccm Aether gelöst, mit einem gleichen Volumen 95 proc. Alkohol versetzt, und dann so viel einer mittelstarken alkoholischen Kalilauge von annähernd bekanntem Gehalt hinzugefügt, dafs etwa 250 mg Kali auf 1 g Fett kommen. Binnen einer Stunde geht die Verseifung in der Kälte vor sich. Man dampft alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne ein, löst in heifsem Wasser und kocht einige Zeit zur völligen Vertreibung des Alkohols. Die klare Flüssigkeit bringt man in einen 1 bis 2 Liter-Kolben, der einmal mit einem Dampfentwickler (einem 3 Liter-Kolben) verbunden ist, andererseits ein mit Glasperlen gefülltes Rohr trägt, das zu einem Kühler führt. Letzterer taucht in eine Standflasche von etwa 750 ccm Inhalt, die noch mit einer mit Wasser angefüllten Dreikugelröhre in Verbindung steht. Zur Ausführung der Bestimmung wird die Seifenlösung mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure oder Schwefelsäure zersetzt und so lange mit Wasserdampf destillirt, bis das Standgefäfs etwa zur Hälfte gefüllt ist, worauf man es durch ein anderes ersetzt. *Rh.*

---

[1]) Rev. intern. falsif. 8, 8—11; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 817—818.

Frédéric Seiler und Robert Heufs. Ueber Butteruntersuchung[1]). — Bei ihren Untersuchungen behielten Verfasser das Verseifungsverfahren von Meifsl, das in einer Porcellanschale ausgeführt wird, bei, destillirten jedoch, wie Violette[2]), mit Wasserdämpfen bis zur Neutralreaction der Destillate. 400 bis 500 ccm wurden bei einer constanten Temperatur von 100° abdestillirt, und so sämmtliche flüchtigen Fettsäuren erhalten, ohne dafs auch nur Spuren davon bei den nicht flüchtigen Fettsäuren verblieben.

Tabelle I.

	Wasser	Fett	Asche	Caseïn und Milchzucker	Reichert-Meifsl'sche Zahl	Weiteres Destillat	Reichert-Meifsl'sche Zahl mit Wasserdampf
Lausanne (18 Proben)	12,49	86,21	0,086	1,21	29,35	3,10	33,66
Mézières (7 Proben) .	13,01	85,41	0,107	1,33	28.57	3,65	33,28
Lausanne (3 Proben) .	13,11	85,87	0,099	0,91	27,97	2,41	31,66
Bulle (6 Proben) . .	12,70	84,66	0,097	0,97	28,18	4,74	34,27
Samaden (3 Proben) .	13,63	85,46	0,126	0,48	29,04	3,83	35,25
Vals (4 Proben) . . .	13,72	85,62	0,125	0,53	27,30	3,32	31,52
Hinterrhein (10 Prob.)	14,30	84,91	0,125	0,69	27,71	3,80	33,56
Cästris (4 Proben) . .	13,39	86,98	0,108	0,51	31,13	5,02	36,60
St. Antonien (3 Prob.)	13,30	85,88	0,112	0,68	29,18	4,80	35,36
Nufenen (4 Proben) .	14,21	84,84	0,123	0,81	27,34	3,02	31,55
Verschiedene Prob. (5)	13,65	84,76	0,109	1,47	29,85	3,91	35,32
Mittel	13,41	85,41	0,11	0,9	28,78	3,78	33,81

Tabelle II.

	Reichert-Meifsl'sche Zahl	Weiteres Destillat	Reichert-Meifsl'sche Zahl mit Wasserdampf
Gemisch verschiedener Buttersorten	28,38	5,00	34,5
Reines Schweinefett	1,74	0,15	0,9
90 Proc. Butter, 10 Proc. Fett	24,55	3,80	30,12
80 „ „ 20 „ „	21,78	4,30	28,00
70 „ „ 30 „ „	21,56	2,70	24,50
60 „ „ 40 „ „	17,38	2,70	21,50
50 „ „ 50 „ „	13,86	3,10	17,50

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 285—289, 297—298; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 459—460. — [2]) JB. f. 1890, S. 2562.

Die vorstehende Tabelle I enthält die Durchschnittszahlen von 67 von den Verfassern untersuchten notorisch reinen Butterproben bekannter Provenienz, Tabelle II die Constanten selbst hergestellter Gemische von Naturbutter mit Schweinefett. Bei reiner Naturbutter sank die Reichert-Meifsl'sche Zahl nie unter 26, bei Wasserdampfdestillation nie unter 30 herab. *Rh.*

E. Zenoni. Ueber die Eigenschaft der Butter, Jod zu absorbiren und zurückzuhalten [1]). — Die verschiedenen italienischen Buttersorten ergaben eine höchst verschiedene Jodzahl (nach Hübl), so dafs diese nach Verfasser nicht zur Unterscheidung echter Butter von verfälschter dienen kann, wie es von anderer Seite vorgeschlagen worden ist. *Rh.*

C. Killing. Eine einfache Methode zur Untersuchung von Butter auf fremde Fette [2]). — Das Verfahren gründet sich auf die Verschiedenheit der Viscosität der in der Naturbutter und Margarine enthaltenen Fette. Der beschriebene Apparat ist leicht zu handhaben und soll bei Anwendung von geringen Mengen Fett scharfe Resultate geben. Als Mafs der Viscosität dient die Auslaufzeit eines bestimmten Volumens und als Einheit die Zeit, in welcher destillirtes Wasser von 20° ausläuft. Die Untersuchung der Butter wird bei 40° vorgenommen. Setzt man die Auslaufzeit von Wasser bei 20° = 100 und bezieht darauf die Auslaufzeit des Fettes, so erhält man die entsprechende Viscositätszahl. Für Butter fand Verfasser die Viscositätszahl 278,5, für Margarine 314,7. Die Gröfse der Beimischung von Margarine zum Butterfett ergiebt sich aus der Gleichung:

$$x = (v - 278{,}5) \frac{100}{314{,}7 - 278{,}5} \quad (v = \text{Viscositätszahl})$$

oder $x = 2{,}76\ (v - 278{,}5)$. *Fr.*

C. Killing. Zur viscosimetrischen Butteruntersuchung [3]). — Die zur Margarinefabrikation verwendeten Rohstoffe haben folgende Viscositätszahlen: Deutsches Margarin 339,2; amerikanisches Margarin 332,7; Arachidenöl 269,3; Sesamöl 273,9; Cottonöl 258,9. Beim Vermischen von 75,6 Thln. amerikanischem Margarin und 24,4 Thln. Cottonöl erhält man ein Margarinefett mit der durchschnittlichen Viscositätszahl 314,7. Verarbeitet man mehr Cottonöl, so kommt man der Viscositätszahl der Butter näher, erhält aber schon bei 50 Thln. Cottonöl und

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 26, 121—130. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 643—645. — [3]) Daselbst, S. 739—740.

50 Thln. Margarin ein öliges Product, das als Butter nicht mehr angesprochen werden kann und immer noch eine Viscositätszahl von 295,8 aufweist. Nur durch Verwendung von Cocos-Oel, das eine Viscositätszahl von 223,1 hat, könnte man eine Margarine mit der Viscositätszahl der Butter herstellen. Ein solches Erzeugnifs besitzt aber den dem Cocos-Oel eigenen und nicht zu beseitigenden Geschmack und ist unverkäuflich. *Fr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Die Brullé'sche Methode zur Untersuchung von Butter[1]). — Verfasser hat das von Brullé[2]) zur Unterscheidung von Butter und Margarine empfohlene Verfahren einer Nachprüfung unterzogen. Er bemängelt zunächst, dafs die Angaben Brullé's über die zur Nitrirung des Fettes nöthige Menge rauchender Salpetersäure (acht Tropfen) zu ungenau sind, ferner, dafs nähere Angaben über den Durchmesser des *Oleogrammmeter*-Stäbchens nicht gemacht worden sind, und endlich die Vorschrift, das nitrirte Fett eine Stunde lang in einen Raum von 21° zu stellen. Diese Temperatur sei nur schwer zu halten; wie seine Versuche zeigen, komme es aber bei der Bestimmung wesentlich auf die Temperatur des Fettes an. Er hat an Stelle von 6 ccm 6 g des filtrirten Fettes genommen, dieselben mit acht Tropfen = 0,270 g rauchender Salpetersäure nitrirt, dann das Schälchen auf Wasser von 21° schwimmen lassen und schliefslich das Ganze in das Wasser untergetaucht. Da die Stäbchendicke des von Brullé benutzten Oleogrammmeters nicht bekannt war, wurden Versuche mit solchen von 8, 10 und 12 mm Durchmesser gemacht; die den Brullé'schen am meisten genäherten Zahlen wurden mit demjenigen von 10 mm Durchmesser erhalten. Zur Untersuchung kamen elf Kunst- und neun Naturbutterproben; aus den in Form einer Tabelle zusammengestellten Ergebnissen findet Verfasser, dafs Margarine eine sehr hohe Zahl geben kann, dafs sich aber verschiedene finden, die dieselben Zahlen liefern wie Naturbutter; Naturbutter liefert niemals hohe Zahlen. Bestätigt wurde die schon von Brullé gemachte Angabe, dafs Margarine, die Pflanzenöle enthält, bei der Untersuchung unrichtige Zahlen ergiebt. Da also jeder Untersuchung erst die Prüfung auf Pflanzenöle mit alkoholischem Silbernitrat vorangehen mufs, und die Anwendbarkeit des Verfahrens nur eine beschränkte ist, erscheint das Verfahren wenig empfehlenswerth. Vor Allem dürfte ein Nachweis von 10 Proc. Margarine in der Butter kaum jemals möglich sein. *Smdt.*

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1341—1342. — [2]) JB. f. 1893, S. 2200.

Robert Muencke. Oleogrammmeter[1]). — Verfasser hat den ursprünglich nach Brullé's Angaben gefertigten Apparat zur Bestimmung des Belastungswiderstandes nitrirten Fettes verbessert und giebt eine Beschreibung desselben. Der Apparat ist gesetzlich geschützt. *Smdt.*

A. H. Allen und C. G. Moor. Ueber die Aenderung in der Zusammensetzung der Butter durch langes Aufbewahren[2]). — Zwei Sorten Butter, die 1888 analysirt wurden und seitdem in verzinnten Büchsen gut verschlossen aufbewahrt worden waren, zeigten 1894 bei der erneuten Untersuchung, dafs die eine Sorte sich in dieser Zeit fast gar nicht verändert hatte, während die andere Sorte, von der drei Proben verwahrt worden waren, sich in sehr verschiedener Weise zersetzt hatte. Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Constanten:

	Sorte I					Sorte II		
	1888		1894			1888		1894
	a	b	a	b	b	a	b	b
Specif. Gew. bei 100°	0,8639	0,8640	0,8634	0,8696	0,8730	0,8641	0,8641	—
Reichert-Wollny-Zahl	22,63	22,39	14,43	12,02	12,02	24,39	24,70	24,48
Verseifungszahl	251,9	254,4	255,1	248,7	245,2	253,3	256,6	240,4
Lösliche Fettsäuren, Procent	—	4,37 4,50 4,45	3,82	5,66	5,80	—	4,60 4,66 4,77	5,89
Unlösliche Fettsäuren, Procent	—	90,24 90,62	90,73	90,70	90,00	—	89,90 90,30	85,78
Jodzahl, Procent	—	—	30,01	27,17	25,08	—	—	25,57
Beschaffenheit der Probe	Frisch	Frisch	Zersetzt	Zersetzt	Zersetz	Frisch	Frisch	Zeigt keine Zers.

Rh.

Rudolf Hefelmann. Ueber die Durchführbarkeit einer polizeilichen Buttercontrole[3]). — A. *Ueber die Wirkung des Kunstbuttergesetzes.* Die unzureichende Wirksamkeit des deutschen Kunstbuttergesetzes ist darauf zurückzuführen, dafs mangels sinnfälliger äufserer Erkennungsmerkmale hauptsächlich nur verdorbene Butter, die schon eine abnorme äufsere Beschaffenheit zeigt, beanstandet wird und zur chemischen Untersuchung gelangt. Die

[1]) Chemikerzeit. 18, 1997. — [2]) Analyst 19, 128—131. — [3]) Pharm. Centr.-H. 35, 468—472; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 592—594.

deutsche Landwirthschaft, der es allerdings mehr auf eine Beschränkung der Margarinefabrikation, als auf eine Bekämpfung der Butterfälschung ankommt, hat verschiedene Forderungen zur Durchführung des Kunstbuttergesetzes aufgestellt, von denen aber nur das Verlangen einer verschärften polizeilichen Ueberwachung des Verkehrs mit Naturbutter und Margarine berechtigt erscheint. Die Erfüllung dieser Forderung scheiterte aber bisher an den dazu erforderlichen erhöhten Kosten. — B. *Ueber die Erweiterung der polizeilichen Buttercontrole.* Die polizeiliche Controle des Verkehrs mit Butter und Margarine beschränkte sich bisher auf die Ueberwachung der Verkehrsräume, der Gefäfse, der Umhüllungen, der Bezeichnung, der Form u. s. w. der in den Handel gebrachten Kunstbutter, auf die Controle des Gewichts der einzelnen Stücke und auf die Entnahme der Fälschung verdächtiger Proben. Nach den Versuchen des Verfassers gestattet nur das Wollny-Zeifs-sche Butterrefractometer eine polizeiliche Buttercontrole nach Art der Marktcontrole der Milch durchzuführen, da nach Ansicht des Verfassers jeder anstellige Executivbeamte dasselbe sicher handhaben kann. — Verfasser stellt in einer Tabelle die Resultate von refractometrischen Prüfungen den Ergebnissen der chemischen Untersuchung gegenüber, wobei Proben sehr verschiedenen Alters zur Untersuchung kamen, und die Refractometerbeobachtungen bei sehr verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden. Von 53 Marktproben erwiesen sich 24 als verdächtig nach der Refractometeranzeige, von diesen waren 18 nach der darauf folgenden chemischen Untersuchung (Bestimmung der Reichert-Meifsl-schen, Hehner'schen und Köttstorfer'schen Zahl) als Mischbutter bezw. als gewöhnliche Handelsmargarine anzusehen. In keinem Falle erwiesen sich Proben, die auf Grund der Refractometeranzeige als rein zu betrachten waren, bei der chemischen Prüfung als verfälscht. Darum empfiehlt es sich, diejenigen Butterproben, die sich bei der refractometrischen Prüfung durch die Polizeiorgane als verdächtig erweisen, anzuhalten und zur endgültigen Beurtheilung dem Chemiker zu überweisen. — Zwischen *Refraction* und *Jodadditionsvermögen* besteht offenbar ein Parallelismus, so dafs die Refraction, die danach auch ein Mafs für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen darstellt, in vielen Fällen die Jodzahl zu ersetzen vermag. — Auch auf eine vorläufige Prüfung der Marktfähigkeit, Verdorbenheit und auf Butterfehler wird sich die regelmäfsige Polizeicontrole erstrecken können. Verdorbene, fehlerhafte und übersalzene Butter entgehen der Geschmacksprobe nicht, gröbere Fälschungen durch Wasser lassen sich aber nach einiger

Uebung beim Ausschmelzen der Butter für das Refractometer unschwer erkennen. — Naturbutter zeigte bei den Untersuchungen des Verfassers häufig über zehn Säuregrade (bis 61,5) und unter 80 Proc. Butterfett (bis 61,5 Proc.) herab. *Rh.*

Methoden der Käse-Analyse[1]). — Die Vereinigung der amerikanischen Agriculturchemiker hat im August 1893 zu Chicago folgende officielle Methode angenommen: Eine mittlere Probe wird gewonnen, indem man vom Rande gegen die Mitte des Käsestückes einen Keil ausschneidet. Zur Bestimmung des Wassers werden die dünnen Käsestückchen in eine Schale, welche frisch ausgeglühten Asbest enthält, gebracht und auf dem Wasserbade oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, die Aschenbestimmung geschieht durch vorsichtiges Verbrennen der Trockensubstanz. Zur Fettbestimmung werden 5 bis 10 g Käse mit dem doppelten Gewichte von entwässertem Kupfervitriol in einem Mörser innig zusammengeknetet und die Mischung wird sodann in einem Extractionsapparate mit wasserfreiem Aether extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Fett wird bei 100° getrocknet und gewogen. Für die Caseïnbestimmung wird der Stickstoffgehalt aus 2 g Käse nach Kjeldahl bestimmt. Die Summe der ermittelten Procentgehalte der genannten Bestandtheile von 100 abgezogen, ergiebt den Gehalt an organischen Säuren, Milchzucker u. s. w. *Ld.*

Carl von Muzaközy. Reifegrad und Fettgehaltbestimmung der Käse[2]). — Das Reifen des Käses besteht nach Verfasser hauptsächlich darin, dafs ein Theil des Caseïns aus der in verdünnten Säuren unlöslichen Form in die lösliche übergeht. Die Unverdaulichkeit eines überreifen Käses ist demzufolge auch darauf zurückzuführen, dafs der Magensaft von den leicht löslichen Proteïnen gesättigt wird. Um daher den Reifegrad eines Käses zu ermitteln, bestimmt Verfasser die Menge der löslichen Eiweifsstoffe und zwar in folgender Weise: In einem zerkleinerten, entfetteten und getrockneten Käse wird zunächst Gesammtasche und Milchzucker bestimmt, ein anderer gepulverter Theil wird auf gewogenem Filter mit 0,5 proc. Essigsäurelösung gewaschen, der Gewichtsrückstand und dessen Asche bestimmt. Aus diesen Daten läfst sich die Menge der löslichen Eiweifsstoffe berechnen. — Die Fettmenge des Käses bestimmt Verfasser nach der aräometrischen Methode von Soxhlet, indem er 25 g fein zerriebenen Käse mit 160 ccm Wasser, 25 ccm KOH und 60 ccm wasserhaltigem Aether

[1]) Chem. News 70, 20. — [2]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 266—268.

behandelt und im Uebrigen wie bei der Milchuntersuchung verfährt. — Verfasser theilt noch einige Analysen derartig untersuchter ungarischer Käse mit. *Rh.*

Stefan Bondzýnski. Fettbestimmung im Käse[1]). — Das von Stan. Bondzýnski sen. zur Milchfettbestimmung angegebene Werner Schmidt'sche Verfahren[2]) benutzt Verfasser mit gutem Erfolg zur Fettbestimmung im Käse und führt dasselbe folgendermafsen aus: Eine abgewogene Menge der fein zerriebenen Käsesubstanz wird aus einem nicht allzu weiten Wägegläschen direct in ein geeignetes Röhrchen gebracht, mit 20 ccm HCl vom spec. Gew. 1,1 versetzt und vorsichtig auf einem Drahtnetze erwärmt, wobei sich das geschmolzene Fett an der Oberfläche ansammelt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man 30 ccm Aether, läfst nach eingetretener Auflösung des Fettes im Aether in der Wärme bei 40° stehen, liest das Volumen der Aetherfettlösung ab und bestimmt in einem Theil derselben (20 ccm) den Fettgehalt. Das beschriebene Verfahren übertrifft das von Benecke und Schulze[3]) bei weitem an Genauigkeit und die übliche Extractionsmethode im Soxhlet'schen Apparate an Einfachheit der Ausführung. *Rh.*

Wm. Chattaway, T. H. Pearmain und C. G. Moor. Ueber die Zusammensetzung des Käses[4]). — Es werden die Ergebnisse von 31 *Käse*-Analysen mitgetheilt. *Ld.*

Seifen, Oele, Wachsarten. — H. Wefers Bettink. Die Bestimmung von flüchtigen Stoffen in Seife[5]). — Zur Bestimmung der flüchtigen Riechstoffe löst man die Seife in Wasser und zersetzt die fettsauren Salze mit Schwefelsäure, da dieselben in Folge starken Schäumens ein Destilliren unmöglich machen würden. Hierauf treibt man mit Wasserdampf so lange über, als das Destillat noch riecht. Die übergegangenen freien Fettsäuren neutralisirt man mit Natriumbicarbonat und zieht den Riechstoff mit Petroleumäther mit oder ohne Zusatz von Aether aus. Bei Verwendung von Bicarbonat braucht man eine Zersetzung der ätherartigen Riechstoffe nicht zu befürchten. Schliefslich wird der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. *Fr.*

H. Schweitzer und E. Lungwitz. Eine neue Reaction zur Entdeckung von Seife in Schmierölen[6]). — Die von den Verfassern aufgefundene *Reaction zur Entdeckung von Seife in Schmier-*

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 186—189. — [2]) Daselbst 27, 464; Landw. Jahrb. d. Schweiz 1889; JB. f. 1888, S. 2595. — [3]) Landw. Jahrbücher 1887, S. 332. — [4]) Analyst 19, 145—146. — [5]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 8—9; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 400. — [6]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 1178—1179.

ölen beruht auf der Thatsache, dafs *Metaphosphorsäure* in absolutem Alkohol und Aether löslich ist, während die Salze der Metaphosphorsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden in diesen beiden Lösungsmitteln unlöslich sind. Behandelt man also eine Lösung eines Fettes, Oeles oder Wachses in Aether, Benzol oder absolutem Alkohol mit einer gesättigten Lösung von Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol oder Aether, so wird die etwa vorhandene Seife zersetzt und das metaphosphorsaure Salz aus der Lösung ausgefällt. Diese Reaction ist aufserordentlich scharf und absolut zuverlässig, und fanden die Verfasser, dafs aufser der Seife keine andere in den Schmierölen vorhandene Verbindung durch die Metaphosphorsäure ausgefällt wird. Zu bemerken ist, dafs einige Wachsarten und Ozokerite durch Alkohol aus ihren Lösungen in Benzol ausgefällt werden, und mufs in diesem Falle daher sowohl das zu untersuchende Fett als auch die Metaphosphorsäure in Aether gelöst werden. Ferner ist noch zu bemerken, dafs das Ammoniumsalz der Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol und Aether löslich ist. Da aber die gebräuchlichsten Schmieröle Kali-, Natron-, Magnesia- und Aluminiumseife, aber keine Ammoniumseife enthalten, so macht diese Löslichkeit des Ammoniumsalzes der Metaphosphorsäure hier nichts aus. In zweifelhaften Fällen mufs aber das zu untersuchende Schmieröl nach den bekannten Methoden auf einen Gehalt an Ammoniak geprüft werden. Die Reaction gestattet auch die Natur der in dem Schmieröl etwa vorhandenen Seife annähernd zu bestimmen. Setzt man nämlich zu der den Phosphatniederschlag enthaltenden Lösung eine alkoholische Platinchloridlösung und wird der vorher flockige Niederschlag dann krystallinisch, so ist Kaliseife vorhanden. Löst sich der ursprüngliche Niederschlag aber auf, so war Natron-, Kalk- oder Magnesiaseife vorhanden. Bleibt der ursprüngliche Niederschlag aber unverändert, so deutet das auf das Vorhandensein von Thonerde- oder Eisensalzen hin. Die von den Verfassern als Reagens verwendete Lösung wurde durch Schütteln von gepulverter Metaphosphorsäure mit absolutem Alkohol hergestellt. *Wt.*

E. Garrigues. Die Bestimmung der Schmelzpunkte und die Zusammensetzung von Kerzenmaterial [1]). — Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Stearin oder Paraffin geschieht am besten durch Beobachtung des in die Flüssigkeit eingetauchten Thermometers, während dieselbe schnell in einer Richtung gerührt wird, bis das Quecksilber im Steigen oder Fallen eine Pause eintreten

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 825—832.

läfst. Bei Fettsäuren tritt eine Temperatursteigerung von 0,2 bis 1° kurz vor dem Schmelzpunkt ein, bei Paraffin wurde kein Steigen vor der Erstarrung beobachtet, vielmehr nur ein Stillstand des Quecksilbers; Gemische von Stearin und Paraffin verhielten sich sehr verschieden. Der Schmelzpunkt von reinem Stearin wurde zu 54,6°, von reinem Paraffin zu 50,8°, von Gemischen beider bis herunter zu 45,2° bestimmt. Verfasser geht alsdann näher auf die Zusammensetzung des Kerzenmaterials ein. Bei der Destillation des Gemisches der Fettsäuren nach der Verseifung mit Wasserdampf erleidet die Oelsäure eine theilweise Zersetzung unter Bildung geringer Mengen einer festen Säure, flüssiger Kohlenwasserstoffe und eines Theers. So lieferte ein Gemisch von 53,61 Proc. festen Säuren und 46,39 Proc. Oelsäuren bei der Destillation bei 260° ein Gemisch von 54,63 Proc. festen Säuren, 35,77 Proc. Oelsäuren, 6,71 Proc. flüssigen Kohlenwasserstoffen und 2,15 Proc. Theer. Es empfiehlt sich daher, die Oelsäure vor der Destillation mit Wasserdampf von den festen Fettsäuren abzupressen, da die durch Zersetzung der Oelsäure entstehenden Producte den Schmelzpunkt des Stearins herabdrücken bezw. die Eigenschaften der Oelsäure verschlechtern. Bei der Verseifung mit überhitztem Wasserdampf ohne Gegenwart einer Base enthielt eine Probe nach 10, 12 und 14 Stunden noch 1,74, 1,44 und 1,06 Proc. gebundenes Glycerin. *Rh.*

F. Gantter. Apparat zur Herstellung von 50 mm Wasserdruck bei der Bestimmung des Kältepunktes der Oele[1]. — Der Apparat besteht aus einem Kölbchen, an dessen Hals nach rechts und links je ein Glasrohr angeblasen ist, während der Hals selbst durch einen Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen eine lange Hahntrichterröhre reicht. An dem linken Arm des Kölbchens ist ein offenes Manometer mit beweglicher Scala angeschlossen; der rechte Arm trägt ein ⊣ Stück, dessen nach oben gerichtetes Ende durch einen Glashahn verschliefsbar ist, während das untere einen Kautschukschlauch trägt, der mit dem Oelprobirröhrchen verbunden werden kann. Man kann nun durch Einfliefsenlassen von Wasser durch das Trichterrohr jeden beliebigen Druck im Apparat herstellen. Der Apparat ist bei Desaga in Heidelberg käuflich. *B.*

Schönvogel. Ueber den Nachweis von Pflanzenölen[2]. — Bei Untersuchungen künstlicher Butter hat Verfasser Folgendes gefunden: 1. Wird geschmolzene Butter, Rinds- oder Schaffett

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 343—344.— [2]) Chemikerzeit. **18**, 1449.

(5 Tropfen) mit concentrirter Boraxlösung (6 ccm) geschüttelt, so entsteht keine Emulsion; Pflanzenöle, mit Ausnahme des Olivenöls, emulgiren und liefern je nach ihrer Art Linimente, die sich durch ihr Verhalten bei der Titration mit Kaliumpermanganat unterscheiden. 2. Zur Unterscheidung frischer Butter von reinem Margarin kann die Grünfärbung benutzt werden, die entsteht, wenn nicht filtrirte Butter mit Aetzkalilösung (6 bis 10 ccm auf 15 bis 20 Tropfen) erwärmt wird. 3. Oleïn technischer Abkunft in künstlicher Butter verräth sich durch das Auftreten einer ziegelrothen Farbe, wenn man die Butter verseift und in derselben Aetzkalilösung aufkocht. Die Färbung tritt nach zwei bis drei Stunden, oft erst nach drei bis vier Tagen ein. 4. Die Baudouin'sche Reaction ist unbrauchbar, weil in der Wärme alle Fette und Oele die Rothfärbung geben, während bei Zimmertemperatur auch bei Sesamöl die Reaction ausbleibt. *Smdt.*

W. de la Royère. Vegetabilische und animalische Oele [1]. — Im Gegensatz zu Mineralölen bewirken die fetten Oele und Thrane in mit Alkali entfärbten, stark verdünnten Fuchsinlösungen eine sofortige Rothfärbung, und kann diese Reaction zum Nachweise vegetabilischer und animalischer Oele in Mineralölen dienen. Behufs Darstellung des Reagens löst man 0,5 g Rosanilinchlorhydrat in $^1/_2$ Liter kochenden Wassers und fügt alsdann tropfenweise 30 proc. Natronlauge bis zur völligen Entfärbung hinzu, unter Vermeidung eines Ueberschusses, da die Empfindlichkeit der Reaction darunter leidet. Man füllt auf 1 Liter auf und bewahrt die Lösung in gut verschlossenen Gefäfsen. Bei der Ausführung der Reaction vermischt man einige Tropfen des zu untersuchenden Oeles unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstabe mit zwei Tropfen des obigen Reagens. Bei Anwesenheit von fettem Oel entsteht sofort eine Rosafärbung, die sich im Laufe der Zeit verstärkt und lange anhält. In Petroleum liefs sich auf diese Weise noch $^1/_4$ bis 3 Proc. fettes Oel nachweisen. *Rh.*

F. W. Daw. Verfahren zur raschen Bestimmung der Viscosität von Schmierölen bei verschiedenen Temperaturen [2]. — Verfasser beschreibt das von Joshua Phillips ersonnene „*Fluidimeter*“. Es besteht aus einem flachen kupfernen Kasten, dessen Hohlraum mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt werden kann und in dessen Deckel sich napfartige Vertiefungen von bestimmter Gröfse befinden, die zu Rinnen auslaufen. Das zu prüfende Oel

[1] Rev. intern. falsif. 7, 148; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 116. — [2] Chem. News 70, 42—43.

wird vorgewärmt in die Näpfe gebracht. Dann erhält der Apparat eine bestimmte Neigung, so dafs das Oel in die Rinnen ausläuft. Dabei wird die Zeit beobachtet, in welcher das Oel einen bestimmten Weg in den Rinnen zurücklegt. *Fr.*

F. Filsinger. Zur Untersuchung des Leinöls [1]). — Leinöl wird hauptsächlich durch die sehr billigen hellen Harzöle verfälscht, deren Zusatz, worauf schon Aignan [2]) hingewiesen, am besten durch das Drehungsvermögen der betreffenden Oele erkannt wird. Denn bekanntlich ist Leinöl optisch inactiv, während Harzöle rechts drehen. Die folgende Tabelle enthält die vom Verfasser gefundenen Constanten einiger direct von der Fabrik T. Bienert, Dresden-Plauen, resp. aus dem Handel bezogenen Leinöle:

	Speiseöl T. Bienert Deutsche Saat	Firnifsöl T. Bienert Indische Saat	Holländisch. Leinöl Nr. I.	Holländisch. Leinöl Nr. II.	Englisches Leinöl Nr. I.	Englisches Leinöl Nr. II.
Spec. Gew. bei 17,5° . .	0,9313	0,9313	0,9370	0,9370	0,9305	0,9310
Jodzahl	182,9	181,8	159,9	164,3	185,3	175,4
	182,5	179,5	159,2	163,4	—	—
	182,4	178,1	—	—	—	—
Verseifungszahl	192,4	189,2	—	—	—	187,6
	192,1	188,5	—	—	—	187,9
Polarisationsapparat von Schmidt u. Hänsch, 200 mm	± 0°	± 0°	+ 28°	+ 24°	± 0°	± 0°

Rh.

F. Filsinger. Zur Untersuchung der Leinölfirnisse und Oelfarben [3]). — Verfasser benutzt das optische Drehungsvermögen zum Nachweis vom *Harzöl* in *Firnifs und Oelfarbe.* Er löst den Firnifs (1 Vol.) in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol, filtrirt und bestimmt die Drehung im 50 mm-Rohr; die beobachtete Ablenkung wird auf unverdünnten Firnifs und auf ein 200 mm-Rohr umgerechnet. Harzhaltige Proben lieferten Drehungen von + 25 bis 30°. Da zur Firnifsbereitung auch *Harzmetallseifen* verwendet werden, und Harzlösungen ebenfalls rechts drehen, sind kleine Ablenkungen nicht in Betracht zu ziehen.

[1]) Chemikerzeit. 18, 1005—1006. — [2]) JB. f. 1890, S. 2540, 2863. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1867—1868.

Terpentinöl darf in den zu untersuchenden Proben nicht vorhanden sein. Zur Klärung des Chloroform-Alkohol-Auszuges aus Oelfarben wird wasserfreie Blutkohle empfohlen. *Firnisse* haben eine *Jodzahl* von etwa 160 und eine *Verseifungszahl* von 180 bis 190. Da sich auch vermischte Firnisse finden, die eine Verseifungszahl von 150 bis 160° haben und eine Drehung von + 24 bis 26° zeigen, trotzdem aber eine Jodzahl von 160 besitzen, müssen dieselben aufser Harzöl noch einen die Jodzahl hebenden Zusatz erhalten haben, der aber nicht näher bekannt ist. *Smdt.*

A. P. Aitken. Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit und des Oels in Leinkuchen und anderen Futterstoffen [1]). — Zur *Wasserbestimmung* benutzt Verfasser einen Trockenofen, der gestattet, die Proben bei der Temperatur des siedenden Wassers im Leuchtgasstrom zu trocknen, wodurch Gewichtsveränderungen in Folge Oxydation des Oeles vermieden werden. Die Oelbestimmung selbst führt Verfasser in den getrockneten Proben in der Weise aus, dafs dieselben in kleine Extractionsröhrchen eingefüllt werden, die ihrerseits in einen Doppelkasten gesteckt werden, durch dessen oberen Theil heifses, durch dessen unteren Theil kaltes Wasser circulirt. Man füllt in die Extractionsröhrchen Aether, verschliefst dieselben und erneuert den Aether so oft, bis kein Oel mehr extrahirt wird. Nach etwa einer Stunde ist die Extraction beendet und man bestimmt entweder den ätherunlöslichen Rückstand oder den Aetherrückstand. Das Verfahren soll nach Verfasser schnelle und durchaus zuverlässige Resultate liefern. Bezüglich der Construction der vom Verfasser verwendeten Apparate u. s. w. mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *Rh.*

G. Morpurgo. Ueber die Methoden der quantitativen Bestimmung des Ricinusöles [2]). — Aufser Ricinusöl sind alle fetten Oele in Vaselineöl löslich. Mischt man ein 10 Proc. Ricinusöl enthaltendes fettes Oel mit dem dreifachen Volumen Vaselineöl und hält die Mischung bei 10 bis 15°, so scheidet sich das Ricinusöl am Boden als scharf begrenzte Schicht aus. Man kann auf diese Weise das Ricinusöl annähernd quantitativ bestimmen. — Bei einem Gehalt von 40 bis 50 Proc. Ricinusöl in Samenölen ist auch folgendes Verfahren von V. di Vetere brauchbar: Man schüttelt die Probe mit $^1/_2$ Vol. 38proc. Salzsäure, es bilden sich drei Schichten, die untere enthält die HCl, die mittlere, je nach

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 114—122. — [2]) Pharm. Post 27, 245; Ref. Chem. Centr. 65, II, 179.

der Oelsorte verschieden gefärbte Schicht das Ricinusöl, die obere das Samenöl. — Charakteristisch für Ricinusöl ist seine Löslichkeit in 90proc. Alkohol, sowie folgende Probe von Draper: Man versetzt einige Tropfen des Oels mit fünf bis sechs Tropfen Salpetersäure und neutralisirt nach beendeter Reaction mit Natriumcarbonat. Nach Verschwinden des Geruchs der Stickoxyde tritt der Geruch nach Oenanthylsäure hervor. *Rh.*

L. Maupy. Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam und im Crotonöl [1]). — Der Nachweis von Ricinusöl gründet sich auf die Thatsache, dafs dieses bei der trockenen Destillation mit Aetzalkalien Sebacinsäure und Caprylalkohol liefert. Bei der trockenen Destillation von Oelsäure wird zwar auch Sebacinsäure gebildet, aber nicht bei Gegenwart von überschüssigem Kalium- oder Natriumhydrat. — 10 g Copaivabalsam (oder 5 g Crotonöl) werden in einer Silberschale mit 10 g trockenem Natronhydrat gelinde erhitzt, wobei das ätherische Oel sich unter Bildung weifser Dämpfe verflüchtigt und bei Gegenwart von Ricinusöl ein deutlicher Geruch von Caprylalkohol auftritt. Sobald die Masse unter Umrühren gleichmäfsig geworden ist, läfst man erkalten, versetzt mit 50 g Wasser, erhitzt und filtrirt im Heifswassertrichter durch ein doppeltes, angefeuchtetes Filter. Aus dem Filtrat scheidet sich farblose Sebacinsäure aus, die in schwach saurer Lösung mit Bleiessig ein weifses Bleisalz giebt. *Fr.*

V. di Vetere. Erkennung und Bestimmung des Ricinusöles in verfälschtem Olivenöl [2]). — Man schüttelt 10 ccm des betreffenden Oels mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,186 in einem in $^{1}/_{10}$ ccm getheilten Reagensglas. Bei Mischungen von Oliven- oder einem anderen Samenöl mit Ricinusöl theilt sich die Flüssigkeit bei längerem Stehen in drei Schichten, deren untere aus Salzsäure, deren obere aus Olivenöl und deren mittlere aus Ricinusöl besteht. Aus der Gröfse der mittleren Schicht kann man auf die Menge des zugesetzten Ricinusöles schliefsen. *Rh.*

E. Utescher. Prüfung des Olivenöls auf Verfälschung mit Arachisöl [3]). — Liegt die Jodzahl eines dieser Fälschung verdächtigen Olivenöles über 86,6, so liegt ein Zusatz von mindestens 33 Proc. Arachisöl vor. Geringere Zusätze bis herab zu 5 Proc. lassen sich durch Isolirung der Arachinsäure (Schmelzp. 70 bis 71°)

---

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 114—115. — [2]) Selmi 1894, 4, 48; Chemikerzeit. 18, 107; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 201—202; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1065. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 971.

nach bekanntem Verfahren erkennen, doch sind dazu grofse Mengen Oel, bis zu 80 g, als Ausgangsmaterial erforderlich. *Rh.*

J. A. Roelofsen. Die Jodabsorption einiger seltener fetter Oele [1]). — Verfasser theilt die Jodzahlen folgender Oele mit, die meist indischen oder brasilianischen Ursprungs waren: Sinapis nigra 88,5, Carthamus tinctorius 34, Olivenöl 80,9, Vitis 135,7, Arachis hypogaea 97, Bassia latifolia 61,3, Gynocardia odorata 76,2, Cocos nucifera 8,3, Cerbera Theveta 68,3, Pflanzenwachs 18,8 bis 4,5, Gomphia parvifolia 60,1, Camellia 94,6 bis 116,3, Sesamum indicum 101,6, Aleurites triloba 111,8, Eriodendron anfractuosum 93,1, Jatropha Curcas 96,8, Calophyllum inophyllum 89,5, Mauritia flectuosa 46,2, Nigella sativa 119,2, Helianthus perennis 52,7, Raphanus sativus 121, Pinus deodora 127,8, Terminalia Catappa 63,6, Carapa guyanensis 60,9, Aloe brasiliensis 78,7, Penocarpus 76,9, Bertholletia excelsa 93,2, Bactris Tucuman 53,1, Gossypium herbaceum 108,7, Zea Mays 124,4 bis 138,8, Dipterocarpus laevis 171,4, Schleicheria trijuga 69,1, Azadirachta indica 64,5, Anacardium occidentale 165,3, Semecarpus anacardium 80, Linum usitatissimum 154,1, Sesamum orientale 103,1 und Peltocephalus Tracaya 48,6. *Rh.*

Lyman F. Kebler. Bemerkungen über die Prüfung von Bienenwachs [2]). — Nach einer Zusammenstellung der gebräuchlichen Untersuchungsverfahren beschreibt Verfasser die Ergebnisse der Analysen von 16 amerikanischen Wachsproben, von denen 8 rein und 8 verfälscht waren. Er kommt zu der Schlufsfolgerung, dafs 50 Proc. des auf den amerikanischen Markt gelangenden Bienenwachses verfälscht sind. *Fr.*

Kohlenhydrate, Rohrzucker, Honig. — E. Schulze. Zur quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate [3]). — Obgleich alle Di- und Polysaccharide beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glucosen übergehen, so kann man sie, namentlich wenn Gemenge vorliegen, doch nicht ohne Weiteres mit Fehling'scher Lösung quantitativ bestimmen. Die Inversion vollzieht sich bei den einzelnen Kohlenhydraten verschieden schnell; eine partielle Reversion steht ihr gegenüber; bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die Glucosen (besonders schnell der Fruchtzucker) in Huminsubstanzen, Lävulinsäure, Ameisensäure u. s. w. zersetzt; endlich wird dieselbe Menge Fehling'scher Lösung von ungleichen Mengen der verschiedenen Glucosen reducirt. Wenn ein invertir-

[1]) Amer. Chem. J. 16, 467—469. — [2]) J. Frankl. Inst. 137, 58—69. — [3]) Chemikerzeit. 18, 527—528.

bares Kohlenhydrat nur Traubenzucker liefert, der gegen verdünnte Mineralsäuren sehr widerstandsfähig ist, kann man ein gutes Resultat erwarten. Soll ein Kohlenhydrat bestimmt werden, welches bei langsam verlaufender Inversion Fruchtzucker liefert, wie z. B. Raffinose, Stachyose, so kann man ein annähernd richtiges Resultat erreichen, wenn man zuerst eine abgewogene Menge des reinen Kohlenhydrates unter genau bestimmten Bedingungen invertirt und mit Kupferlösung analysirt, dann das zu untersuchende Pflanzenextract in ganz gleicher Weise behandelt. Enthält ein Pflanzenextract neben einander mehrere Kohlenhydrate, welche nicht gleich schnell invertirt werden und eine Glucose von beschränkter Widerstandsfähigkeit gegen Säuren liefern, so können die Schwierigkeiten fast unüberwindlich werden. *O. H.*

B. Tollens. Pentosen und Pentosane [1]). — Nach der Wiedergabe früherer Untersuchungsergebnisse über die Pentosen und der Methode von de Chalmont, Flint, Mann und Tollens zur Bestimmung der Pentosen werden Factoren zur Berechnung des Furfurols, der Pentose und des Pentosans aus dem Furfurolphenylhydrazon gegeben. Es ist:

A. Hydrazon . 0,516 . 0,0104 = Furfurol,
B. „ . 0,985 = Xylose,
C. „ . 1,2126 = Arabinose.

Ist nicht genau bekannt, ob Xylose oder Arabinose vorlag, so ist der Pentosegehalt durch Verwendung des Factors 1,0995 zu berechnen. Da diese Sicherheit nur selten besteht, so dürfte die letzte Art der Berechnung sich in den meisten Fällen empfehlen. Zum Schlufs werden die Furfurol- und Pentosegehalte verschiedener Stoffe mitgetheilt. *Smdt.*

Die Methoden der Zuckeranalyse [2]). — Die Abhandlung enthält einen Bericht über die von der Versammlung amerikanischer Agriculturchemiker in Chicago 1893 angenommenen Methoden der Analyse. Sie zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Wasserbestimmung. 2. Dichte und Trockenrückstand. Hier wird das Brix'sche Aräometer in einem Satz mit wenigstens drei Spindeln und für genauere Bestimmungen das Pyknometer empfohlen. Den Procentgehalt an Trockensubstanz liest man näherungsweise an der Brix'schen Scala ab, oder erfährt ihn aus Tabellen, wenn ein anderes Aräometer benutzt oder das specifische Gewicht bestimmt

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 44, 426—434. — [2]) Chem. News 69, 212—214, 223—224, 233—234, 247—248.

wurde. 3. Aschenbestimmung. 4. Stickstoffbestimmung. 5. Reducirende Zucker. Die bekannten Methoden und Tabellen von Soxhlet[1]), Herzfeld[2]), Meifsl und Hiller[3]), Allihn[4]) werden empfohlen. 6. Bestimmung des Rohrzuckers. Geschieht durch Polarisation, oder auch durch das Kupferreductionsvermögen vor und nach der Inversion. *O. H.*

H. Pellet. Bestimmung des krystallisirbaren Zuckers in der Runkelrübe[5]). — Hierüber wurde nach anderer Quelle im vorigen Jahre[6]) referirt. *O. H.*

Marcell Karcz. Bestimmung des krystallisirten Zuckers im Rohzucker und in Nachproducten[7]). — 30 bis 50 g Rohzucker werden mit genau derselben Menge wasserfreien Glycerins angerührt und in einem mit Chlorcalcium versehenen Schranke stehen gelassen, bis das Glycerin den Syrup aufgelöst hat. Dann filtrirt man unter Anwendung der Wasserluftpumpe durch trockene Watte und prüft das abgelaufene Glycerin im Polarimeter. Aus der Differenz zwischen der Gesammtpolarisation und derjenigen des Glycerinsyrups findet man die Menge des krystallisirten Zuckers. Bei trockenen Rohzuckern sowie Nachproducten wendet man die doppelte Menge Glycerin an. *O. H.*

Carl Amthor. Ueber Bestimmung des Rohrzuckers in Würzen[8]). — Verfasser prüfte die von Jais[9]) empfohlene Methode und fand, dafs sie zu hohe bezw. unrichtige Resultate giebt, indem die Salzsäure das Reductionsvermögen von Würzebestandtheilen, die nicht Rohrzucker sind, erhöht. *O. H.*

E. Neitzl in Altfelde, Kr. Marienburg. Quantitativ-colorimetrische Untersuchungsmethode auf Kohlehydrate. D. R.-P. Nr. 72982[10]). — Die bekannte Farbenreaction, welche beim Vermischen einer Lösung von Zucker oder einem anderen *Kohlehydrat* mit Schwefelsäure und einem aromatischen Amin, Alkohol oder Phenol auftritt, wird zu einer *quantitativ-colorimetrischen Untersuchungsmethode* herangezogen. *Sd.*

A. Conrady. Resorcin als Zuckerreagens[11]). — Rohrzucker, Fruchtzucker und Traubenzucker geben mit Resorcin und Salzsäure eine Farbreaction, die auch bei geringen Zuckermengen

---

[1]) JB. f. 1880, S. 1011. — [2]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. **35**, 967. — [3]) Daselbst **39**, 735. — [4]) JB. f. 1880, S. 1015. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **16**. 266—273. — [6]) JB. f. 1893, S. 2225; vgl. auch JB. f. 1888, S. 2592; f. 1889. S. 2491; f. 1890, S. 2523. — [7]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. **23**, 21—24; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 845—846. — [8]) Zeitschr. Nahrungsm. **8**, 80—81. — [9]) JB. f. 1893, S. 2228. — [10]) Patentbl. **15**, 170. — [11]) Apoth.-Zeitg. **9**, 984.

schon eintritt. 1 mg Rohrzucker färbt die Mischung schon so weit, dafs bei auffallendem Licht eine rothgelbliche Färbung zu beobachten ist; gröfsere Mengen geben blafsrosa bis stark carminrothe Färbungen. Milchzucker giebt die Reaction nicht. Zur Prüfung des Milchzuckers auf Rohrzuckergehalt empfiehlt Verfasser, 1 g Milchzucker in 10 ccm Wasser zu lösen und mit 0,1 g Resorcin und 1 ccm Salzsäure fünf Minuten zu kochen. Eine Röthung darf nicht eintreten. *Smdt.*

W. K. Gird. Gravimeter für Zuckeranalyse [1]. — Ein Aräometer nach Brix von dem genauen Gewicht 26,048 g zeigt beim Einsenken in einen mit Zuckerlösung bis zum Rande gefüllten Standcylinder die Aräometergrade an, während das für die Polarisation anzuwendende Normalgewicht der Lösung durch ein Ueberlaufrohr in die untergestellte Probeflasche fliefst. *O. H.*

Sigmund Neumann. Zur Controle der Requisiten für die Polarisation des Rohrzuckers [2]. — Es wird empfohlen, sich keiner absoluten, sondern relativer Mafse zu bedienen. In der Arbeit werden Anweisungen zur Controle der Gewichte, der Mefskolben, der Polarisationsröhren, des Normalgewichtes gegeben. Für den letzteren Zweck soll 100 proc., nach dem Landolt'schen Verfahren hergestellte Saccharose benutzt werden. Verfasser stellt weiter Normen für internationale Vereinbarungen auf, die sich auf die Empfindlichkeit der Polarisationsapparate, die Beschaffenheit des zu Controlzwecken dienenden Zuckers, die Concentration der zu polarisirenden Lösungen und die Klärung beziehen. Zum Schlufs sind die verschiedenen Verfahren zur Controle der Polarisationsapparate besprochen. *Smdt.*

D. Sidersky. Neuer Titrirapparat für Saftuntersuchung behufs gleichzeitiger Bestimmung der Alkalität und des Gesammtkalkgehaltes in den Producten der Zuckerfabrikation [3]. — Ein Holzstativ trägt zwei Woulff'sche Flaschen, die mit zwei Büretten durch Röhren verbunden sind. Die Füllung der Büretten erfolgt mit Hülfe eines Gummiballes, der in den einen Tubus der Flaschen eingesetzt ist, und nach dem Princip der Spritzflasche; dadurch, dafs das Einflufsrohr genau bis zum Nullpunkte der Bürette reicht, wird eine selbstthätige Einstellung des Nullpunktes erreicht, indem die zu viel übergedrückte Flüssigkeit beim Nachlassen des Druckes wieder abgehebert wird. Zur Titration werden die Probe-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 677—678; Abbildung auch Chem. Centr. 65, II, 913. — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1894, Nr. 3; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 455. — [3]) N. Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 33, 59—60.

säure nach Le Doct und die Normalseifenlösung nach Butron und Boudet benutzt; die Büretten tragen Specialtheilungen, die es gestatten, die Alkalität sowie den Gesammtkalkgehalt in Gramm pro Hektoliter abzulesen. Der Apparat ist besonders für französische Chemiker bestimmt; für deutsche Verhältnisse wird empfohlen, die Theilung in Cubikcentimeter beizubehalten und die Probeflüssigkeiten in zweckentsprechender Stärke anzufertigen. Der Apparat wird wegen seiner Stabilität und Einfachheit empfohlen. *Smdt.*

M. Nevole. Bestimmung der Alkalität in Rohzuckern [1]. — Am geeignetsten ist das von Poupě ausgearbeitete Verfahren, wobei eine empfindliche Lackmustinctur verwendet wird. Zu ihrer Herstellung läfst man die Kohlensäure der Luft auf eine verdünnte Lackmuslösung einwirken, bis Rothfärbung eingetreten ist; alsdann versetzt man mit $^1/_{10}$-Normallauge bis zur bleibenden Violettfärbung. Melassen bringt man in ein weites Probirrohr an den oberen Theil, läfst etwas von der Lackmuslösung darüber laufen und stellt durch Vergleich mit unbenutzter Lackmuslösung fest, ob eine Farbenveränderung eingetreten ist. Verdünnte Melassen und Osmosewässer werden zuvor mit Gyps versetzt; Rohrzucker wird direct mit der Lackmuslösung übergossen. Es werden ferner die Verfahren von F. Sachs und Jesser besprochen. *Smdt.*

Heinrich Král. Zur Titration mit Fehling'scher Lösung und zur Erzielung klarer Filtrate bei dieser Arbeit [2]. — Eine sehr empfindliche Reaction auf Kupfer besteht darin, dafs man fein gepulvertes Ferrocyankalium in die zu prüfende Flüssigkeit fallen läfst; jedes Körnchen des Salzes umgiebt sich mit einer rothen Zone. Um ein klares Filtrat zu erzielen, giebt Verfasser etwas Kieselguhr auf das Filter; auch die geringste Spur von Kupferoxydul wird zurückgehalten. Gleich gute Dienste leistet dieses Kieselguhrfilter zur Klärung bacterientrüber oder in Zersetzung begriffener Harne zum Zwecke der Polarisation. *Smdt.*

H. C. Prinsen Geerligs. Soll man glucosehaltige Säfte mit neutralem oder mit basischem Bleiacetat klären [3]? — Die meisten Zuckersäfte sind so sauer, dafs durch die geringe Menge Bleiessig noch keine alkalische Reaction hervorgerufen wird, also auch keine Lävulose ausgefällt werden kann. Bei frischen Säften kann man auch mit neutralem Bleiacetat klären; bei verkochten Dicksäften

[1]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zuckerind. u. Landw. 1894, Nr. 3; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 456. — [2]) Pharm. Centr.-H. 35, 411. — [3]) Arch. Javazuckerind. 1894; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1166—1167.

bekommt man damit keine völlige Aufhellung, sondern nur mit basischem Bleiacetat. Letzteres Reagens darf nicht aus Bleizucker und Ammoniak bereitet werden; denn dieses löst bei nachfolgendem Titriren mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul auf. Mit Salzsäure invertirte, stets sehr dunkle Säfte werden mit Natriumsulfit entfärbt. *O. H.*

Samelson. Ueber die maſsanalytische Zuckerbestimmungsmethode[1]). — Verfasser ist der Ansicht, daſs die geringere Zuverlässigkeit der maſsanalytischen Methode der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung gegenüber der gewichtsanalytischen hauptsächlich in dem nicht immer richtigen Kupfergehalte der Fehling'schen Lösung ihren Grund habe. Jede Differenz zwischen beiden Methoden werde beseitigt, wenn man bei der maſsanalytischen Methode den Kupfergehalt der verwendeten Lösung erst durch Gewichtsanalyse genau ermittele und danach den Umrechnungsfactor auf Zucker corrigire. *O. H.*

L. Grünhut. Ueber die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösungen[2]). — Verfasser wendet sich gegen den Vorschlag von Nihoul[3]), das Soxhlet'sche Asbestfilter und die Reduction des Kupferoxyduls zu Kupfer zu verlassen und wieder zum Papierfilter und zur Oxydation des Kupferoxyduls zurückzukehren. Nach des Verfassers Versuchen findet man bei der Oxydation stets zu wenig Zucker, da das Kupferoxydul durch einmaliges Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen nicht vollständig oxydirt wird; erst nach sechs- bis siebenmaliger Wiederholung erhält man constantes und richtiges Gewicht[4]). Ursache der unvollständigen Oxydation scheinen die reducirenden Flammengase zu sein; Soxhlet's Angabe von der Flüchtigkeit des basischen Kupfernitrates ist nicht begründet. Nihoul's anderer Vorschlag, das Oxydul als solches auf gewogenem Filter zu bestimmen, ist zu umständlich und wegen des vom Filter aufgenommenen Kupfers ungenau. *O. H.*

Ed. Nihoul. Ueber die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösungen. 2. Mittheilung[5]). — In Erwiderung auf die Kritik Grünhut's[6]) zeigt Verfasser durch Versuche, daſs Kupferoxydul mit oder ohne Salpetersäurezusatz durch einmaliges Rösten über der Gasflamme leicht und vollständig in Oxyd übergeführt wird, wenn man die

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 267—268. — [2]) Chemikerzeit. 18, 447—448. — [3]) JB. f. 1893, S. 2222. — [4]) Vgl. Allihn, JB. f. 1882, S. 1323. — [5]) Chemikerzeit. 18, 881—882. — [6]) Siehe vorstehendes Referat.

beim Rösten reducirbarer Stoffe üblichen Vorsichtsmafsregeln nicht aufser Acht läfst. Dafs die Allihn'sche Methode häufig höhere Resultate ergiebt, als die Oxydation des Kupferoxyduls zu Kupferoxyd, hat nach dem Verfasser in dem Gehalte des gefällten Kupferoxyduls an organischer Substanz seinen Grund, welche bei directer Reduction im Wasserstoffstrome als Kupfer mitgewogen wird. *O. H.*

C. Killing. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zucker mittelst Fehling'scher Lösung[1]). — Verfasser findet, dafs die Soxhlet'schen Asbestfilterröhren beim Filtriren alkalischer Flüssigkeiten, sowie beim Auflösen des Kupfers mit Salpetersäure erheblichen Gewichtsverlust erleiden. Guter, langfaseriger Asbest ist gegenwärtig schwer zu erhalten; aber auch die als Unterlage dienende Glaswolle verliert etwa 6 mg beim Filtriren der üblichen Menge Fehling'scher Lösung. Man findet daher die Kupfermenge zu klein, wenn man die Asbestfilterröhre vor dem Gebrauche wägt, und zu grofs, wenn dies erst nachträglich nach der Wiederauflösung des Kupfers in Salpetersäure geschieht. Verfasser empfiehlt auf Grund seiner Versuche, das Kupferoxydul auf einem Papierfilter abzufiltriren, es bei 100° zu trocknen und in einen gewogenen Tiegel zu entleeren, worin es nach dem Erkalten im Exsiccater gewogen wird. Das von Kupferoxydul möglichst befreite Filter wird in einer offenen Schale verascht; von dem Rückstande ist die Filterasche und die von einem Filter gleicher Gröfse bei derselben Behandlung zurückgehaltene Menge Kupferoxyd abzuziehen. Der Rest ist Kupferoxyd; er wird in Kupfer umgerechnet und dieses zu dem als Oxydul gewogenen Kupfer addirt. *O. H.*

A. Prager. Die gewichtsanalytische Bestimmung reducirender Zucker mittelst Fehling'scher Lösung[2]). — Verfasser empfiehlt, das Kupferoxydul auf einem Doppelfilter zu sammeln, nach dem Trocknen auf ein Glanzpapier zu übertragen und das Filter allein in einem Platintiegel zu veraschen. Die Asche wird mit einem Platindraht zu Pulver zerdrückt, das Kupferoxydul hinzugebracht und der Tiegelinhalt unter stetem Rühren mit dem Platindrahte über einer ganz kleinen Flamme erhitzt, wobei sich das Kupferoxydul in ein feines Pulver von Kupferoxyd verwandelt. Hierauf kann bei bedecktem Tiegel noch einige Minuten mit gröfserer Flamme erhitzt und dann gewogen werden. Bei Anwendung gleich grofser Filter derselben Sorte bestimmt man durch einen blinden

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 431—433. — [2]) Daselbst, S. 520—521.

Versuch ein für allemal die von dem Filter zurückgehaltene, in Abzug zu bringende Menge Kupferoxyd. *O. H.*

Schmöger. Zuckerbestimmung mit Ost'scher Kupferlösung[1]. — Letztere ist eine Lösung von Kupfervitriol in normalem und saurem Kaliumcarbonat, enthält also Kupfercarbonat in einer Lösung von Kaliumbicarbonat aufgelöst. Da Zuckerlösungen Kalk enthalten, so wird dieser beim Kochen zugleich mit dem Kupferoxydul gefällt, z. B. bei der Bestimmung des Milchzuckers im Milchserum. In diesem Falle kann man den Kalk mit Kaliumoxalat ausfällen. Die Ost'schen Lösungen, eine kupferreiche und eine kupferarme, sind in Glasflaschen nicht haltbar und setzen Niederschläge von Kupfersilicat ab. Die schwächere Ost'sche Lösung ist der Fehling'schen Flüssigkeit bei Bestimmung des Invertzuckers in Rohrzucker überlegen; jedoch ist zu beachten, dafs sehr concentrirte Rohrzuckerlösungen nur sehr wenig Kupferoxydul abscheiden. *O. H.*

Fernand Gaud. Ueber eine neue gewichtsanalytische Bestimmung der Glucose[2]. — Verfasser schlägt vor, das in üblicher Weise gefällte Kupferoxydul durch Decantation auszuwaschen, dann in ein Pyknometer von 20 bis 25 ccm Inhalt zu spritzen und mit ausgekochtem Wasser bis zur Marke aufzufüllen. Ist das Gewicht des gefüllten Pyknometers P bei der Temperatur t, v_t das Volumen des Pyknometers, d das specifische Gewicht des Wassers bei t^0 und $\delta = 5,881$ das specifische Gewicht des Kupferoxyduls, so ist das absolute Gewicht des Kupferoxyduls:

$$p = \frac{P - v_t d}{1 - \frac{d}{\delta}}.$$

O. H.

Fernand Gaud. Ueber die Zuckerbestimmung mit alkalischen Kupferlösungen[3]. — Bei der jetzt üblichen Methode ist man zur Vermeidung von Fehlern genöthigt, einen Vorversuch zu machen, um die Zuckerlösung auf den vorschriftsmäfsigen Gehalt von 0,5 bis 1 Proc. zu bringen. Zur Beseitigung dieses Vorversuches hat Verfasser mit Zuckerlösungen von genau bekanntem Gehalt zwischen 0,1 und 10 Proc. 400 Bestimmungen ausgeführt und daraus eine Formel für die Berechnung des durch die Concentration der Zuckerlösung bewirkten Fehlers abgeleitet. Wenn x der wahre Zuckergehalt ist, so ist der Fehler:

$$y = -0,00004801\, x + 0,02876359\, x^2.$$

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 100—101; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 658. — [2]) Compt. rend. 119, 478—479. — [3]) Daselbst, S. 650—652.

Bei der Analyse hat man mit dem experimentell gefundenen Gehalte ϑ zu rechnen; dann heifst die Gleichung:

$$0{,}02876\,x^2 - 1{,}000048801\,x + \vartheta = 0,$$

woraus x berechnet werden kann. Die nach dieser Formel berechneten Gehalte zeigen von den richtigen keine gröfsere Abweichung als ein Tausendstel des Werthes. — Eine dritte Lösung der Aufgabe besteht in der Vermeidung des Versuchsfehlers selbst, indem man an Stelle von Kali oder Natron Ammoniak anwendet, welches selbst bei 100° auf Glucose nicht einwirkt. Siehe hierüber nachstehendes Referat. *O. H.*

Allein und Gaud. Ueber eine neue Art der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung [1]. — Um die Fehler zu vermeiden, welche dadurch entstehen, dafs ein erheblicher Theil des Zuckers durch das Alkali zersetzt wird [2], haben die Verfasser das fixe Alkali durch Ammoniak ersetzt, das unter den Versuchsbedingungen auf den Zucker nicht einwirkt. Man löst 8,7916 g elektrolytisches Kupfer in 93 g Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und füllt mit concentrirtem Ammoniakwasser bis zu 1000 ccm auf. Von dieser Lösung, welche sich unverändert hält, zeigen 10 ccm 0,05 g Glucose an. Zur Titration füllt man 10 ccm der Kupferlösung und 10 ccm Ammoniakwasser in einen mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehenen Kolben. Die eine Bohrung dient zur Einführung der Bürettenspitze, die anderen zum Durchleiten von Wasserstoff. Beim Titriren steht der Kolben auf einem Wasserbade von 90 bis 95°, während der Kolbeninhalt 80 bis 85° warm ist. Da das Kupferoxydul im Ammoniakwasser gelöst bleibt, läfst sich das Verschwinden der blauen Farbe sehr genau beobachten. Sollte man trotzdem die Grenze überschritten haben, so kann man einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leiten, bis die ursprüngliche blaue Färbung wieder hergestellt ist, und von Neuem titriren. *O. H.*

B. B. Rofs. Neuere Arbeiten über Zucker [3]. — Aus der vorliegenden Zusammenstellung seien diejenigen Abhandlungen erwähnt, worüber nicht an anderer Stelle des Jahresberichtes referirt ist. Ehrmann [4] schlägt vor, das ausgefällte Kupferoxydul auf dem Filter mit einer gesättigten Lösung von Kalium- oder Natriumplatinchlorid zu behandeln, wobei das Kupferoxydul durch reducirtes Platin ersetzt wird, das man wägt. — Claafsen [5]

---

[1] J. Pharm. Chim. [5] 30, 305—307. — [2] Vgl. diesen JB., S. 1113. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 16, 549—553 und 670—673. — [4] Bull. ass. chim. France 10, 537. — [5] Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1893.

empfiehlt, bei der Bestimmung des Invertzuckers in der Zuckerrübe nicht Prefssaft, sondern durch Digeriren mit warmem Wasser unter Zusatz von Bleiessig und Calciumcarbonat bereiteten Auszug zu verwenden. — Courtonne[1]) bereitet die Bleisubacetatlösung zur Klärung durch Vermischen von Bleizuckerlösung mit Ammoniakwasser. — Saillard[2]) findet, dafs bei der Klärung von Zuckerrohrsaft mit basischem Bleiacetat die Polarisation beträchtlich höher ausfällt, als mit neutralem, weil in ersterem Falle linksdrehende Lävulose als Bleiverbindung niedergeschlagen wird. — Gravier[3]) giebt an, dafs Kalium- und Natriumnitrat in wässeriger Lösung die Polarisation nicht beeinflussen, sie aber in alkoholischer Lösung stark herabdrücken, weshalb man Alkohol als Lösungsmittel bei der Zuckerpolarisation vermeiden soll. — Herzfeld[4]) hat vergleichende Versuche über die Wasserbestimmung in Zucker und Syrup durch Trocknen bei 105° an der Luft oder im Vacuum veröffentlicht. Letztere Methode führt schneller zum Ziel und zersetzt den Zucker nicht. — Josse[5]) benutzt zur schnellen Wasserbestimmung in Syrupen und Füllmasse einen Streifen von Filtrirpapier, 1 bis 2 cm breit und 3 m lang. Derselbe wird in Spiralform gewickelt, getrocknet und gewogen, dann in die Lösung des gewogenen Syrups eingelegt und abermals getrocknet. — Courtonne[6]) mischt Zucker oder Melasse zur Aschenbestimmung mit einer gewogenen Menge Eisenoxyd, wodurch die Verbrennnng sehr beschleunigt wird. — Vivien[7]) erhält nach dieser Methode stets zu niedrige und nicht constante Werthe. — Stift[8]) empfiehlt die Methode der Aschenbestimmung von Alberti und Hempel[9]); doch mufs der zugesetzte Quarzsand vollkommen rein sein. *O. H.*

H. Schweitzer und E. Lungwitz. Muffel zum Veraschen von Zucker[10]). — Statt der theuren Platinmuffel von Scheibler, welche sich zudem leicht bis zum Schmelzen der Asche erhitzt, empfehlen die Verfasser eine kleine Thonmuffel, welche unten aufgeschnitten, oben mit einem Loche versehen wird und auf zwei Platindrähten ein passend gebogenes Platin- oder Eisenblech als Boden für die Schälchen trägt. *O. H.*

A. Stift. Ueber die Untersuchung der Zucker- und Conditor-

---

[1]) Bull. ass. chim. France 10, 457. — [2]) Daselbst, S. 354. — [3]) Daselbst, S. 351. — [4]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 43, 130. — [5]) Bull. ass. chim. France 10, 656. — [6]) Daselbst, S. 223. — [7]) Daselbst, S. 225. — [8]) Oesterr. Zeitschr. Zucker 22, 22. — [9]) JB. f. 1891, S. 2544; f. 1892, S. 2582. — [10]) Chemikerzeit. 18, 529.

waaren[1]). — Nach einem Ueberblicke über die gebräuchlichen Zuckerbestimmungsmethoden und Aufzählung der in Betracht kommenden Conditorwaaren giebt Verfasser nähere Anweisung für die Untersuchung. Er beschäftigt sich hauptsächlich mit Bonbons, Dragées und Pastillen. Wegen der vielen Zusätze von Bindemitteln, wie Gummi, Dextrin, Traganth und der wechselnden Verhältnisse in den vorhandenen Zuckerarten lassen sich allgemeine Vorschriften für die Untersuchung nicht geben. Zum Schlufs wird auf eine Reihe von Verfälschungsmitteln hingewiesen. *Smdt.*

A. Partheil. Prüfung des Honigs[2]). — Es werden die Zusammensetzung des natürlichen Honigs und die bei der Untersuchung zu berücksichtigenden Verfälschungen, ferner die Ursachen für die öfter beobachtete Rechtsdrehung natürlicher Honige besprochen. Als normal sind diese Honige vom pharmaceutischen Standpunkte aus nicht zu bezeichnen. Ein rechtsdrehender Honig, welcher Verfasser vorlag, war Blattlaushonig, enthielt jedoch keine Melecitose, die nach Maquenne für diese Honige charakteristisch sein soll. Für den Nachweis eines Stärkezuckersyrupzusatzes wird das Hänle'sche Dialyseverfahren nicht besonders empfohlen; dasselbe leistet aber ebenso gute Dienste, wie das Gährungsverfahren, vor welchem es den Vorzug einer kürzeren Versuchsdauer hat. Bezüglich der zur Zeit bekannten Prüfungsmethoden mufs gesagt werden, dafs dieselben nicht in allen Fällen gestatten, reinen Honig von Kunstproducten zu unterscheiden. *Smdt.*

Em. Deltour. Chemische Analyse des Honigs[3]). — Für die Ermittelung der Saccharose, Dextrose und Lävulose im Honig wird das Wiechmann'sche Verfahren (Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1892, S. 262) empfohlen. Verfasser arbeitet mit einer geklärten Lösung von 10 g Honig zu 100 ccm; er bestimmt die Polarisation dieser Lösung, das Reductionsvermögen derselben vor und nach der Inversion. Zur Berechnung wird die Baumann'sche Tabelle benutzt. Aus der Differenz der beiden Zuckerbestimmungen vor und nach der Inversion wird der Rohrzucker berechnet. Die Menge der Dextrose und Lävulose wird mit Hülfe der drei ermittelten Gröfsen nach Wiechmann gefunden. Drei Analysen von Blüthenhonigen ergaben einen Gehalt des Honigs

[1]) Mitth. d. chemisch-techn.-Versuchsstat. d. Centr.-Ver. f. Rübenz.-Ind. in der Oesterr.-Ungar. Monarchie. Vortrag, geh. in der 65. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte zu Wien 1894; Zeitschr. Nahrungsm. 8, 342—345, 353—356; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 1023. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 662. — [3]) Rev. intern. falsif. 7, 182—183, 204—206.

an Dextrose, der gröfser ist als der an Lävulose. König und Morpurgo haben das Gegentheil gefunden, was Verfasser durch verschiedene Annahme des specifischen Drehungsvermögens für Lävulose erklärt; er benutzte bei seinen Rechnungen die von Wiechmann für eine 10proc. Lösung der aus Inulin hergestellten Lävulose gefundene Zahl 81,9, während nach Herzfeld die specifische Drehung 71,4 betragen soll. Es wird vorgeschlagen, das Verhältnifs von Dextrose zu Lävulose im Honig durch weitere Untersuchungen für die verschiedenen Handelssorten festzustellen und die so erhaltenen Unterlagen für den Nachweis von Verfälschungen zu verwerthen. Als Verfälschungsmittel kommen hauptsächlich in Betracht: reiner Traubenzuckersyrup, Handelsstärkesyrup und Invertzuckerlösungen. Durch die ersten beiden Stoffe wird die Dextrosemenge erhöht; für unreinen Stärkesyrup kann auch der Nachweis der Dextrine dienen. Invertzucker des Handels besteht aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose. Wird derselbe dem Naturhonig in gröfseren Mengen zugesetzt, so kann vielleicht auch diese Verfälschung erkannt werden. Mit dem dialytischen Verfahren nach Hänle sind keine günstigen Erfahrungen gemacht worden. Zum Schlufs sind die Analysen einiger Kunsthonige wiedergegeben. *Smdt.*

Th. Weigle. Ueber die dialytische Untersuchung des Honigs[1]). — Durch sorgfältige Prüfung des von Hänle[2]) angegebenen dialytischen Verfahrens kommt Verfasser zu folgenden Schlüssen: Die Methode läfst nur Zusatz von unreinem Stärkesyrup zu Blüthenhonig erkennen unter genauester Einhaltung der Hänle'schen Vorschriften. Einen Schlufs auf den Procentgehalt an Stärkesyrup kann man aus dem Dialysenergebnifs nicht ziehen. Zusatz von unreinem Stärkesyrup zu rechtsdrehendem Coniferenhonig läfst sich nach dem Verfahren nicht entdecken. — Resolution der Versammlung bayerischer Chemiker: „Die bei der dialytischen Untersuchungsmethode des Honigs bis jetzt gewonnenen Erfahrungen sind nicht geeignet, dieselbe für die Beurtheilung des Honigs mafsgebend erscheinen zu lassen.“ *O. H.*

Ed. von Raumer. Ueber die Zusammensetzung des Honigthaues und über den Einflufs an Honigthau reicher Sommer auf die Beschaffenheit des Bienenhonigs[3]). — Der untersuchte Honigthau wurde von *Ahornblättern* durch Abwaschen mit kaltem Wasser,

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 65—68; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 526. — [2]) JB. f. 1890, S. 2558; f. 1892, S. 2644; vgl. auch Mansfeld u. Dieterich, JB. f. 1893, S. 2224. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 397—408.

Klären mit Thonerdehydrat und Eindampfen zum Syrup gewonnen. Zwei verschiedene Proben ergaben folgende Resultate:

	Probe I Proc.	Probe II Proc.
Trockensubstanz	75,12	84,08
Wasser	24,88	15,92
Zucker in 100 g Trockensubstanz direct	16,70	17,70
Zucker in 100 g Trockensubstanz invertirt	28,50	28,60
Dextrine nach der Vergährung mit Prefshefe	39,40	—
Asche	3,02	2,86
Stickstoffverbindungen als Eiweifs berechnet	3,17	—

Auffallend ist der hohe Aschengehalt, der geringe Gehalt an Invertzucker und der hohe Gehalt an Rohrzucker. Nach der Inversion ist starke Rechtsdrehung zu beobachten, was auf grofsen Dextringehalt schliefsen läfst, der sich auch nach der Vergährung zu erkennen giebt[1]). Die Summe der nachgewiesenen Bestandtheile betrug 74,09 Proc. der Trockensubstanz. Es mufsten also noch andere, nicht berücksichtigte Gemengtheile vorhanden sein. Daher wurden die Fehling'schen Zuckerbestimmungen durch Gährungsversuche controlirt. Hierbei wurden 39,85 Proc. Zucker gefunden oder 10,7 Proc. mehr als mit Kupferlösung. 59,0 Proc. Trockenrückstand blieben in der vergohrenen Lösung. Wenn man den aus dem Alkohol berechneten Zuckergehalt von 39,85 Proc. statt der nach der Inversion gefundenen 28,5 Proc. in die Analyse von Probe I einsetzt, so erhält man als Summe 85,44 Proc. der Trockensubstanz. Auch dann fehlen noch immer 14,6 Proc., deren Natur nicht ermittelt werden konnte. — Im Sommer 1893 wurde abnorm starker Honigthau beobachtet. Verfasser vermuthete einen Einflufs desselben auf den Honig und untersuchte fünf Proben des letzteren. Sie waren mit einer Ausnahme stark rechtsdrehend, was nur zum Theil auf Rohrzucker zurückzuführen war, da auch nach der Inversion noch starke Rechtsdrehung beobachtet wurde. Die Mengen schwer vergährbarer Stoffe waren abnorm grofs, auffallend die grofsen Fehlbeträge, welche nach Addirung aller bestimmten Bestandtheile 3 bis 15 Proc. ausmachten. Diese Umstände, sowie der hohe Gehalt an Aschenbestandtheilen und Stickstoffverbindungen deuten auf eine Verunreinigung des Honigs mit Honigthau hin. Auch bei den Honigproben wurde der Zucker-

[1]) Die Untersuchung Maquenne's, JB. f. 1893, S. 905, der im Honigthau der Linde etwa 40 Proc. *Melezitose* fand, ist noch nicht berücksichtigt.

gehalt durch Gährung erheblich (um 2,05 bis 13,8 Proc.) höher gefunden als mit Kupferlösung. Es mufs daher in den Honigen ein Zwischenproduct zwischen Dextrin und Zucker vorhanden sein, das zwar gährungsfähig ist, aber Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Nach vorliegenden Resultaten und nach früheren Beobachtungen enthalten alle Honige schwer vergährbare Dextrine; viele Honige, zumal solche von Coniferen gesammelte oder mit Honigthau verunreinigte, enthalten jedoch auch beträchtliche Mengen unvergährbarer Dextrine. Durch diese Erscheinungen wird die Untersuchung und Beurtheilung des Honigs für den Analytiker sehr erschwert. Eine von Hänle angegebene Methode der Honiguntersuchung durch Dialyse sollte diese Schwierigkeiten beseitigen. Die Untersuchungen des Verfassers sprechen nicht für die Brauchbarkeit der Methode [1]). Das Hänle'sche Verfahren scheint auf der richtigen Beobachtung zu beruhen, dafs die Dextrine des Honigs durch die Membran leichter diffundiren, als die des Stärkesyrups. Die Ausführung ist aber dahin abzuändern, dafs nicht der Honig direct der Dialyse unterworfen wird, sondern sein Vergährungsproduct. Die Dextrine des Honigthaues erfahren wahrscheinlich im Honigmagen der Bienen eine Veränderung, wodurch ihre Dialysirbarkeit erhöht wird. *O. H.*

Rudolf Hefelmann. Ueber rechtsdrehende Bienenhonige [2]). — Honige, die sich noch in den Waben befinden, sind als Naturproducte anzusehen. Drehen dieselben nach rechts, so kann dies bedingt sein durch Aufnahme von Honigthau, bezw. süfser Bierwürze oder Rohrzucker durch die Bienen selbst. Im letzteren Falle kann, da die Biene nicht allen Rohrzucker in Invertzucker umwandelt, der Rohrzucker im Honig bis zu 16,4 Proc. betragen (v. Lippmann). Da die Bienen in der Wahl ihrer Nahrung nicht beschränkt werden können, sind derartige Honige als verfälscht nicht zu betrachten und mufs die Grenze für Rohrzuckergehalt bis zu 16 Proc. erhöht werden. Werden aber die Bienen mit Rohrzuckersyrup oder Raffinadezucker gefüttert — Stärkesyrup kann für diesen Zweck wegen der danach auftretenden Faulbrut und Ruhr nicht verwendet werden —, so sind derartige Honige „als auf der Biene verfälscht" zu beanstanden. Schleuderhonige können durch nachträglichen Zusatz von Stärkesyrup rechtsdrehend werden und sind daraufhin näher zu untersuchen. Verfasser empfiehlt, in Zweifelfällen Blüthenhonige und Thauhonige desselben Jahrganges zu untersuchen; Zuckerhonige, d. h. durch Fütterung

---

[1]) Vgl. auch vorstehendes Referat. — [2]) Pharm. Centr.-H. 35, 481—484.

der Bienen mit Zucker erzielte Honige können dann unschwer entdeckt werden. Er untersuchte 11 rechtsdrehende Honigproben aus dem Jahre 1893 von bekannter sächsischer Herkunft; sieben der Proben waren Thauhonige, von denen nur eine Probe mehr als 16 Proc. Rohrzucker enthielt (18,4 Proc.). Zwei Zuckerhonige enthielten rund 30 Proc. Rohrzucker. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Form einer Tabelle wiedergegeben. *Smdt.*

E. Utescher. Sind Blüthenhonige, welche eine abnorm hohe Menge Rohrzucker enthalten, verfälscht[1])? — Honige sind stets als verfälscht zu betrachten, wenn sie abnorme Rohrzuckermengen enthalten; wie der Rohrzucker in den Honig gelangt, ob mit oder ohne Zuthun des Imkers, kommt nicht in Betracht. Verfasser wendet sich gegen die Hefelmann'schen Anschauungen, beleuchtet den Begriff der Verfälschung und verweist auf den Entwurf des Codex alimentarius Austriacus, in dem die Höchstgrenze des Rohrzuckergehaltes auf 5 Proc. festgesetzt ist. Er spricht sich ferner für Beibehaltung der Definition aus: „Der Honig der Bienen ist der zuckerreiche Saft, welchen die Arbeiterbienen aus verschiedenen Blüthen (dem Nectar und dem Pollen der Blüthen) aufnehmen, im Kropfe besonders verarbeiten und in den Waben aufspeichern." *Smdt.*

Cellulose. — J. L. Beeson. Bemerkungen über die Bestimmung der Rohfaser im Zuckerrohr[2]). — Die Bestimmung der sogenannten Rohfaser, d. h. des in Wasser unlöslichen Antheils des Stengels, dient zur Ermittelung des Zuckergehaltes, giebt aber unbefriedigende Resultate. 100 nach einander genommene Proben differirten *im Mittel* um 0,736 Proc. Nach den Versuchen des Verfassers ist eine genaue Methode zur Bestimmung der Rohfaser für technische Zwecke nicht zu erreichen wegen der grofsen Unterschiede im Fasergehalt verschiedener Theile des Zuckerrohres. Da die Diffusion mit heifsem Wasser viel schneller vor sich geht, als mit kaltem, und die Eiweifsstoffe des Zuckerrohres erst zwischen 80 und 90° gerinnen, so nimmt man für die zwei ersten Diffusionen zweckmäfsig Wasser von 75° und für die drei letzten siedendes Wasser. Saftverluste beim Zerschneiden in der Mühle und Gewichtsabnahme durch Verdunstung erhöhen den Procentgehalt der Schnitzel an Rohfaser merklich, können aber nicht die Ursache der Verschiedenheit von Doppelanalysen derselben Schnitzel sein. Diese hat in dem verschiedenen Rohfasergehalt der einzelnen Halmtheile ihren Grund. In den untersten Knoten wurden

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 552—554. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 308—313.

18,2 Proc., in den mittleren 15,9 Proc., in den obersten 15,86 Proc. Rohfaser gefunden, während die untersten Internodien 8,08, die mittleren 8,0 und die obersten 8,6 Proc. davon enthielten. Längsschnitte, einen Knoten und ein Internodium einschliefsend, enthielten in der „Rinde“ 26 bis 29,5 Proc., im Mark 6,5 bis 8,7 Proc. Rohfaser. Fünf concentrische Ringe eines Halmstückes ergaben von aufsen nach innen einen Rohfasergehalt von 1. 33,9, 2. 13,33, 3. 6,79, 4. 4,77, 5. (Mark) 4,13 Proc. Die Schneidemaschinen bringen keine gleichmäfsige Mischung zu Wege, zumal wenn die Messer stumpf sind. *O. H.*

C. Smith. Notiz über die Bestimmung von Furfurol[1]. — Die Furfurolbestimmungen natürlicher Oxycellulosen[2] wurden in der Weise ausgeführt, dafs die betreffende Substanz zunächst in einer wässerigen Lösung von 57,3 Proc. Schwefelsäure und 5,5 Proc. Salzsäure gelöst und dann erst in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 verdünnt und destillirt wurde. Jute, Espartocellulose, Strohcellulose, sowie gewöhnliche Gerste ergaben dabei keine höheren Resultate als bei blofser Destillation mit Salzsäure. Dagegen lieferte gekeimte Gerste nach vorheriger Auflösung in dem Schwefelsäure-Salzsäuregemisch 10,3 Proc. Furfurol, bei directer Destillation mit Salzsäure nur 7,2 Proc. Furfurol. *Rh.*

Duschan Stanojewitsch. Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose[3]. — Verfasser zersetzt die Nitrocellulose durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Quecksilber in einem kleinen Zersetzungsgefäfs, woraus die Luft mit Kohlensäure ausgetrieben ist, und fängt das entstehende Stickstoffoxyd im Nitrometer über Natronlauge auf. Rauchloses Pulver kann auf diese Weise direct in Körnern, Würfeln oder Blättchen analysirt werden; aufserdem eignet sich die Methode besonders auch zur Bestimmung des Nitroglycerins im Dynamit. *O. H.*

Stärke, Dextrin, Gummi. — W. E. Stone. Vergleichung von Methoden zur Bestimmung der Stärke[4]. — Folgende fünf Methoden wurden verglichen: 1. Inversion mit Salzsäure und Titration mit Fehling'scher Lösung; 2. Inversion mit Salpetersäure und Polarisation; 3. Lösung in Oxalsäure, Filtriren, Inversion mit Salpetersäure und Polarisation; 4. Inversion mit Salicylsäure und Polarisation; 5. Fällung der verkleisterten Stärke mit titrirtem Barytwasser und Alkohol und Zurücktitriren des Ueber-

[1] Chem. Soc. J. 65, 479. — [2] Vgl. diesen JB., S. 1133. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 676—678; Apparat auch abgebildet: Chem. Centr. 66, I, 132. — [4] Amer. Chem. Soc. J. 16, 726—733.

schusses. Mit reiner Stärke gaben alle fünf Methoden übereinstimmende und richtige Resultate. Bei der Analyse von Futtermitteln aber gehen die Resultate wegen des Pentosangehaltes sehr aus einander und ist keine der fünf Methoden zuverlässig. Die einzige brauchbare Methode ist dann die Inversion mit Diastase oder Malzauszug, welche das Xylan nicht angreifen. *O. H.*

Albert Munsche. Die Bestimmung der Stärke durch alkoholische Gährung [1]). — Stärke läfst sich quantitativ mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen, indem man sie mit Hülfe der Diastase des Gerstenmalzes umwandelt und darauf mit Reinhefe (Rasse II des Laboratoriums der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin) vergährt. Die Menge der Kohlensäure wird durch Feststellung der Gewichtsabnahme des Gährkolbens und Anbringung eines Correctionsfactors für die gelöst und übergelagert bleibende Kohlensäure bestimmt; der Alkohol kann durch Destillation des Gährgemisches und der zum Verschlufs dienenden Schwefelsäure, die nicht zu vernachlässigende Mengen Alkohol aufnimmt, ermittelt werden. Die Vergährung ist bis auf die letzte Spur nach 60 stündiger Gährzeit beendet. Es wurde gefunden, dafs 100 g trockene reine Stärke im Mittel liefern: 51,29 g Kohlensäure und 53,43 g Alkohol. Die Methode hat den Vorzug, dafs nicht, wie bei der Invertirungsmethode, die Gummiarten die Bestimmung beeinflussen. Verfasser empfiehlt sie für die Untersuchung von Cerealien, Kartoffeln, Kleie, Biertrebern und zur Bestimmung des Stärkewerthes von Materialien für Brauerei und Brennerei. *Smdt.*

F. Filsinger. Stärkebestimmung in der Prefshefe [2]). — Man verdünnt 20 bis 30 g der gleichmäfsig verrührten Hefe mit 250 ccm Wasser, färbt mit Jod, läfst absitzen und hebert die Hefe mit dem überstehenden Wasser ab. Die schwerere, deutlich erkennbare Jodstärke bleibt ruhig liegen. Die Abschlämmung wird so oft wiederholt, bis keinerlei Hefetheilchen mehr erkennbar sind. Die Jodstärke wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sich das Jod bis auf unbedeutende Spuren verflüchtigt. Bei der Berechnung des Stärkemehlzusatzes zur Prefshefe ist zu berücksichtigen, dafs der Fabrikant lufttrockenes Kartoffelmehl mit durchschnittlich 15 Proc. Feuchtigkeit verwendete. *O. H.*

Carl Amthor. Zur Untersuchung der Biertreber [3]). —

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 11, 795—798, 821—824. — [2]) Chemikerzeit. 18, 742. — [3]) Zeitschr. Nahrungsm. 8, 72—73.

Wenn man den Stärkegehalt der Biertreber nach derselben Methode bestimmen will, wie den der Gerste, nämlich durch Aufschliefsen im Dampftopf, Verzuckern mit Salzsäure und Titriren mit Fehling'scher Lösung, so findet man ihn drei- bis viermal zu hoch. Das Gerstengummi[1]) geht eben bei der Verzuckerung in Galaktose und Xylose über und wird als Stärke mitgerechnet. Da nun erstere schwer und letztere gar nicht gährungsfähig ist, liefert die Gährungsprobe und Alkoholbestimmung richtigere Resultate. In frischen Trebern wurden im Durchnitt nach der Reduction 3,94 Proc., nach der Gährung 1,10 Proc. Stärke gefunden. Vollständige Auflösung des Gummis wird nur durch dreimalige Behandlung im Dampftopf erreicht. Es verzuckert sich viel schwerer, als Stärke, und kann durch seine Reactionen mit Phloroglucin oder Orcin in den auf gewöhnliche Art verzuckerten Flüssigkeiten leicht nachgewiesen werden. *O. H.*

T. F. Hanausek. Kleine Mittheilungen[2]). — *Reis- und Buchweizenstärke.* Das von A. Lehn[3]) herrührende Verfahren zur Unterscheidung von Reismehl und Buchweizenmehl ist nur in sehr bedingter Weise brauchbar. Dagegen lassen sich die Reis-Stärkekörner von den Stärkekörnern des Buchweizens nach Form und Gröfse mikroskopisch unterscheiden. *Ld.*

Hittner. Prüfung der Erdnufsölkuchen[4]). — Der stärkemehlhaltige Erdnufskuchen färbt sich mit Jod blau, während Zusätze, wie Mohn, Palmkern, Reisschalen, gelb werden. Eine Probe von 0,2 g wird auf einen Teller ausgebreitet, mit Jodtinctur befeuchtet, nach einigen Minuten mit Wasser versetzt, dann wird Alkohol zugegeben und die Flüssigkeit decantirt. Mit einer Loupe kann die Masse dann ausgelesen werden. *Ld.*

T. Crossmann. Die Analyse des Malzes[5]). — Nach der Ansicht von Crossmann soll sich die Analyse des Malzes erstrecken auf: freie gährungsfähige Maltose, fertig gebildete Zucker, nicht gährungsfähiges Maltodextrin, freies Dextrin, Albuminoide, Asche, Säure (als Milchsäure berechnet), unveränderte Stärke, Feuchtigkeit; es soll auch das diastatische Vermögen, Farbe und Geruch berücksichtigt werden. *Ld.*

E. Prior. Die Bedeutung des Rohrzuckergehaltes der Malze und Würzen für deren Beurtheilung und für die Praxis[6]). — Der Gehalt an Rohrzucker im Malz schwankt zwischen 5,59 und 8,69 Proc.

---

[1]) Lintner u. Düll, JB. f. 1891, S. 2213. — [2]) Chemikerzeit. 18, 609—610. — [3]) Pharm. Centr.-H. 1883, S. 130. — [4]) Rev. intern. falsif. 7, 86; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 484. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 559—565. — [6]) Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 103.

im Extract. Solche Unterschiede üben auch auf den Vergährungsgrad Einflufs aus, insofern, gleichen Gehalt an reducirendem Zucker vorausgesetzt, dasjenige Malz höher vergährenden Extract liefert, welches mehr Rohrzucker enthält. Verfasser weist daher darauf hin, dafs die gewöhnliche Malzanalyse, bei welcher nur der Gehalt an reducirenden Zuckerarten festgestellt wird, zur Beurtheilung des Malzes nicht ausreichend sei, da der Gehalt an Rohrzucker unberücksichtigt bleibt. *Kp.*

John A. Miller. Malzanalyse [1]). — Verfasser schlägt folgendes Verfahren zur *Bestimmung des Extractgehaltes im Malz* vor: 50 g fein zerriebenes Malz werden so schnell als möglich abgewogen, in ein Becherglas gebracht und mit 200 ccm Wasser von 40° vermischt. Das Gemisch wird dann bis auf 60° erhitzt und 20 Minuten lang bei dieser Temperatur erhalten. Nach dieser Zeit prüft man einige Tropfen der Lösung mit Jod, ob die Saccharificirung vollständig ist. Erhält man mit Jod noch eine Stärke- oder Erythrodextrinreaction, setzt man das Erhitzen weiter fort, indem man die Temperatur alle zwei Minuten um 1° steigert, bis man mit Jodlösung keine Reaction mehr erhält. Man braucht dabei die Temperatur nur äufserst selten über 70° zu steigern. Man läfst jetzt erkalten und setzt dann noch so viel Wasser zu, dafs das Gemisch des Malzes + Wasser 450 g beträgt. Nach tüchtigem Umrühren filtrirt man durch ein Faltenfilter ab, giefst die erste Hälfte des Filtrats nochmals auf das Filter zurück und filtrirt dann alles durch. Dann bestimmt man das specifische Gewicht des Filtrats mit der Westphal'schen Wage und berechnet daraus vermittelst der Schultze'schen Tabellen den Procentgehalt. Die so erhaltene Zahl giebt, mit 8,75 multiplicirt, dann den Procentgehalt des Malzes an Trockenextract an. Der Extract kann nicht durch Trocknen bei 105° bestimmt werden, da die Maltose sich bei dieser Temperatur zersetzt, und gilt dies für die Bestimmung des Extractes sowohl in Bier als auch in unvergohrenen Würzen. Das Auswaschen der Malzkörner, bis man keine Zuckerreaction mehr erhält, und darauf folgendes Trocknen des Extractes bei 70 bis 75° ist, ausgenommen für wissenschaftliche Zwecke, unthunlich, da die vollständige Analyse auf diese Weise zu lange Zeit in Anspruch nimmt. *Wt.*

C. Councler. Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Furfurol, bezw. den in den Vegetabilien enthaltenen Pentosanen [2]). — Verfasser bestätigt nach eigenen Versuchen die

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 353—360. — [2]) Chemikerzeit. 18, 966—968.

Brauchbarkeit der von Hotter[1]) angegebenen Bestimmungsmethode des Furfurols mit Pyrogallol. Die Zusammensetzung des Condensationsproductes fand er etwas abweichend von Hotter; doch gelang die Ermittelung einer bestimmten Formel nicht. Wenn man statt der Pyrogallussäure das isomere *Phloroglucin* anwendet, so vollzieht sich die Reaction schon in der Kälte. 5 g pentosanhaltiger Substanz, z. B. Holz, werden mit 12 proc. Salzsäure so lange destillirt, bis das übergehende Destillat keinen Furfurolgehalt mehr erkennen läfst. Dann verdünnt man mit 12 proc. Salzsäure auf 250 bis 500 ccm, bringt 20 bis 50 ccm oder nach Umständen auch die ganze Lösung in einem Präparatenfläschchen mit fein pulverisirtem Phloroglucin (2 Mol. auf 1 Mol. zu erwartendes Furfurol) zusammen, schüttelt einige Male um und läfst 12 Stunden lang stehen. Hierauf bringt man den Niederschlag auf ein bei 98° getrocknetes und gewogenes Filter und behandelt ihn nach dem Auswaschen ebenso. Wenn ungefähr 0,2 g Niederschlag erhalten wurden, so sind dieselben durch 2,12 zu dividiren, bei 0,05 bis 0,1 g Niederschlag durch 2,05 und bei ungefähr 0,025 g Niederschlag durch 1,98, um das in dem Fläschchen enthaltene Furfurol zu berechnen. *O. H.*

Gummi arabicum und Gummi Senegal[2]). — Arabisches Gummi und Dextrin geben beim Erhitzen mit Natronlauge braungelbe Lösungen, während Senegalgummi kaum eine gelbliche Lösung liefert. Wässerige Lösung von arabischem Gummi giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag, der sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ausscheidet, Gummi Senegal liefert einen weit dunkleren, sich in Flocken am Boden abscheidenden Niederschlag. Um diese beiden Gummiarten bei Gegenwart von Dextrin zu unterscheiden, fällt man die wässerige Lösung mit Kalilauge und Kupfervitriol, erhitzt zur Lösung der entstandenen Dextrinverbindung, filtrirt und löst den gewaschenen Niederschlag in Salzsäure. Hierauf fällt man das Gummi mit viel Alhohol aus, decantirt nach dem Absitzen und wäscht mit Alkohol. Man verdampft den aufgesaugten Alkohol, löst in Wasser und prüft mit den beiden oben angegebenen Reagentien. *O. H.*

Aminosäuren. — Charles S. Fischer. Ueber die quantitative Bestimmung des Glykocolls in den Zersetzungsproducten der Gelatine[3]). — Die vom Verfasser ausführlich beschriebene

---

[1]) JB. f. 1893, S. 2220. — [2]) Journ. de pharm. d'Anvers; Rev. intern. falsif. 7, 117; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 895. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 164—178.

Methode gründet sich darauf, dafs eine alkalische Lösung der bei Zersetzung des Gelatins mit verdünnter Salzsäure gebildeten Amidosäuren bei Behandlung mit Benzoylchlorid Benzoylamidosäuren giebt. Diese werden mit Essigäther ausgezogen und der Verdunstungsrückstand mit Chloroform behandelt, wobei die Hippursäure fast quantitativ zurückbleibt und gewogen werden kann. Die in dieser Weise gefundenen Glykocollmengen schwankten bei den verschiedenen Versuchen zwischen 3,54 und 3,98 Proc. auf Gelatine berechnet. Durch besondere Versuche hat Verfasser dargethan, dafs die Gegenwart von Leucin und Glutaminsäure die Resultate des Verfahrens nicht beeinträchtigen. *Ht.*

Max Gonnermann. Zur quantitativen Bestimmung des Glykocolls durch Ueberführung in Hippursäure[1]). — Verfasser prüfte die von Charles S. Fischer[2]) angegebene Methode zur Bestimmung des Glykocolls in den Spaltungsproducten des Glutins. Schon bei Anwendung von reinem Glykocoll waren die Resultate unbefriedigend, besserten sich jedoch, als zur Trennung der Hippursäure von der Benzoësäure *Benzol* statt Chloroform verwendet wurde. Nun wurde die Löslichkeit der Hippursäure in den verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Bei 18° löst sich 1 g Hippursäure in 70 ccm Essigäther, 165 ccm Wasser, 400 ccm Aether, 1000 ccm Chloroform, 100000 ccm Benzol, ferner in 10000 ccm siedendem Benzol. Dagegen löst sich bei 18° 1 g Benzoësäure in 12 ccm Benzol oder in 370 ccm Wasser. Ferner ersetzte Verfasser bei der Zersetzung des Glutins die bisher angewandte, nie ganz zu entfernende Salzsäure durch *Schwefelsäure*. Gelatine wurde durch fünftägiges Erwärmen mit 20proc. Schwefelsäure in der Druckflasche im siedenden Wasserbade zerlegt, die Schwefelsäure mit Bleiweifs entfernt, Filtrat nebst Waschwasser zum Syrup eingedampft und mit 10proc. Natronlauge und Benzoylchlorid versetzt. Hierauf wurde das Reactionsproduct mit Schwefelsäure übersättigt und mit Essigäther ausgezogen. Der syrupöse Rückstand dieses Auszuges wurde in Chloroform, welches mit $^1/_{20}$ Vol. Benzol vermischt war, gelöst. Die Anfangs klare Flüssigkeit läfst allmählich Hippursäure als weifses Pulver ausfallen, das auf dem Filter zuerst mit benzolhaltigem, dann mit reinem Chloroform ausgewaschen und zuletzt getrocknet wird. Verfasser erhielt nach diesem Verfahren 7,73, 8,44 und 8,35 Proc. der Gelatine an *Glykocoll*, während Fischer im Durchschnitt

[1]) Pflüger's Arch. Physiol. **59**, 42—46; Auszug: Chem. Centr. **66**, I, 241. — [2]) Vgl. vorstehendes Ref.

nur 3,78 Proc. fand. Verfasser überzeugte sich, dafs käufliche Bleiglätte mit Salzsäure Chlor entwickelt, und vermuthet, dafs die zur Entfernung der Salzsäure bei Fischer's Versuchen verwendete Bleiglätte einen Theil des Glykocolls zerstört habe. *O. H.*

Säureamide. — W. Colquhoun. Bestimmung von Harnstoff[1]). — Verfasser empfiehlt die von ihm früher beschriebene Methode zur Bestimmung des Harnstoffs und die betreffenden Correctionstabellen für Temperatur, Druck und Tension des Wasserdampfes. Vorausgesetzt, dafs 92 Proc. Stickstoff im Harnstoff durch das Hypobromit frei gemacht wird, entspricht 1 ccm Stickstoffgas 1 g Harnstoff. *Ht.*

E. Riegler. Eine leicht und rasch ausführbare Methode zur Bestimmung des Harnstoffs, beruhend auf der Zerlegung desselben durch Millon's Reagens[2]). — Statt der gewöhnlichen Bestimmungsmethode des Harnstoffs, welche auf der Zersetzung desselben durch unterbromigsaures Natrium beruht, will Verfasser die Zerlegung des Harnstoffs in Stickstoff und Kohlensäure durch Millon's Reagens als Bestimmungsmethode verwerthen und hat zu diesem Zwecke einen einfachen, in der Abhandlung beschriebenen Apparat construirt. Es wird das Gesammtvolumen des Stickstoffs und der Kohlensäure gemessen. Statt des berechneten Volumens, 744 ccm für 1 g Harnstoff, wurden im Mittel 724 ccm gefunden, also eine Differenz von 2,67 Proc. Die verschiedenen Bestimmungen stimmen unter sich sehr gut überein, weshalb oben angeführte Differenz als Correctionsfactor dienen kann. Um die Harnstoffmenge zu berechnen, wird das Stickstoffgewicht (die Hälfte des Volumens) mit dem Factor 2,2 multiplicirt. *Ht.*

J. C. Lewinsky. Ueber den Nachweis des Asparagins und sein Verhalten im Thierkörper[3]). — Verfasser fand, dafs das *Asparagin* durch eine 33,3 volumproc. Salzsäure oder Schwefelsäure nur in Asparaginsäure und Ammoniak zersetzt wird. Zur *Bestimmung des Asparagins* im Blut oder in den Organen entfernt man das Eiweifs durch Essigsäure und Soda und sich anschliefsende Fällung mit Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure und fällt danach das Asparagin oder die Asparaginsäure mit Kupferacetat aus, wobei eine Umwandlung von Asparagin in Asparaginsäure nicht statthat. Aus dem Kupfer- und Stickstoffgehalte des Niederschlages ermittelt man dann die Menge der beiden Amidokörper. Eine Controle durch den beim Kochen mit

---

[1]) Chem. News 70, 101—102. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 49—52. — [3]) Diss. Berlin 1893; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 114—115.

verdünnten Säuren abspaltbaren Stickstoff hält Verfasser aber doch für geboten. Nach seiner Ansicht ist die Schulze'sche Methode zum Nachweis des Asparagins und der Asparaginsäure in Organen nicht zuverlässig genug. An Stelle der bisher gebräuchlichen 10 proc. Salzsäure oder 3 proc. Schwefelsäure empfiehlt Verfasser allgemein für die quantitative Bestimmung der Säureamide die Verwendung von 20 volumproc. Säuren. Die Thierversuche ergaben, dafs Asparagin sich in der Leber und Milz nicht nachweisen liefs, ebenso wenig im Carotidenblut, dagegen zeigt letzteres einen bis zur fünften Stunde steigenden Gehalt an durch Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure nicht fällbarem Stickstoff. Nach dieser Zeit ist bei gleichzeitiger Verfütterung von Asparagin und Fleisch ein deutliches Sinken des Stickstoffgehaltes zu beobachten. Innerhalb sechs Stunden nach Eingabe von Asparagin werden 64 Proc. desselben mit dem Harn als Harnstoff ausgeschieden. Das Maximum der Resorption scheint in die vierte bis sechste Stunde nach Eingabe desselben zu fallen. *Wt.*

Harn. — Huguet. Bestimmung der Acidität von Harnen[1]. — Verfasser wies darauf hin, dafs man zur *Bestimmung der Acidität eines Harns* mit 50 ccm Harn arbeiten, Normal-Alkalilauge zum Titriren verwenden und Lackmuspapier als Indicator gebrauchen soll. Die Endreaction mufs sowohl auf blauem als auch auf rothem Lackmuspapier festgestellt werden. Die Titrirung soll in der Kälte vorgenommen und das erhaltene Resultat nach Cubikcentimetern Normal-Alkalilauge berechnet werden. *Wt.*

E. Freund und G. Töpfer. Ueber die Bestimmung der Alkalinität und Acidität des Urins[2]. — Im Urin kommen neben Körpern mit saurer Reaction auch solche mit alkalischer vor, ohne dafs es sich um Säuren oder Basen handelt; auch neutralisiren sich beide nicht gegenseitig, wie es bei Säure oder Base zu erwarten wäre. Eine Mischung von Mono- und Dinatriumphosphat würde zum Beispiel ein solches Verhalten zeigen, und beide kommen im Urin vor. Um derartige Verbindungen neben einander bestimmen zu können, werden Indicatoren gewählt, welche entsprechend zwei- oder dreibasischen Säuren auch zwei- oder dreifache Färbungen zeigen. Auch werden das Gesammtsäurebindungs- und Gesammtalkalibindungsvermögen nach den üblichen Methoden titrimetrisch bestimmt ohne Berücksichtigung der sauren oder basischen Stoffe, welche von Aciditäts- oder Alkalinitätsverhält-

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 20—24. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 84—103.

nissen im Organismus unabhängig sind, wie Harnstoff oder Eiweifskörper. Als Reagens für freie Säure diente alizarinsulfosaures Natron, Methylorange und Galleïn, für Alkali Alizarinblau, Poirrierblau und Brillantcroceïn. In Betracht kamen die Bestimmungen von Mono- und Dinatriumphosphat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, Salze organischer Säuren, besonders der Harnsäure, und freie organische Säuren. Zur Bestimmung der ersteren eignen sich besonders Alizarin und Galleïn, indem dieselben mit sauren Salzen orangegelbe, mit neutralen dunkelrothe, mit alkalischen tief violette Färbungen liefern. Wenn aus der Farbe des Indicators auch nicht direct auf das Vorhandensein der betreffenden Salze geschlossen werden kann, so kann bei der Titration doch die Menge der verschiedenen Salze erkannt werden, indem der Indicator bei der Neutralisation den Uebergang des sauren Salzes des Mononatriumphosphats in das neutrale Dinatriumphosphat anzeigt und beim Ansäuern den Uebergang des alkalischen Trinatriumphosphats in das neutrale Salz. Andererseits kann man Dinatriumphosphat bei Gegenwart von Alizarin quantitativ in Mononatriumphosphat durch Säuren überführen. Versuche an Lösungen mit Gemischen dieser Salze von bekannter Concentration gaben befriedigende Resultate. Der bei einigen Bestimmungen auffallende Mangel an Acidität des Natriumcarbonats und Trinatriumphosphats und der Mangel an Alkalinität des Mononatriumphosphats und die hierbei auftretende Mischfarbe der Indicatoren erklärt sich durch eine Dissociation des Natriumbicarbonats in Kohlensäure und Natriumcarbonat, die beide gleichzeitig auf den Indicator einwirken, ebenso beim Trinatriumphosphat, während die Salze in den Mischungen neben einander existiren. Anders verhält es sich bei Mischungen von Natriumbicarbonat und Mononatriumphosphat; man kann hier Kohlensäureentwickelung beobachten, und aus den Analysen geht hervor, dafs durch Einwirkung der beiden Salze auf einander Dinatriumphosphat entstanden ist. Ebenso setzen sich Trinatriumphosphat und Mononatriumphosphat in derselben Lösung zu Dinatriumphosphat um. Bei Mischungen von Dinatriumphosphat mit sauren harnsauren Salzen tritt ebenfalls eine Umsetzung ein unter Bildung von neutralem harnsauren Salz und saurem Phosphat. Bei Mononatriumphosphat und saurem harnsauren Salz tritt keine Veränderung ein. Auf Grund dieser Erfahrungen kann man also in Flüssigkeiten, welche ein Gemenge von Säuren: eindrittelgesättigten, zweidrittelgesättigten und gesättigten oder auch alkalischen Salzen enthalten, quantitativ die Alkalinität oder Acidität bestimmen.

Die freie Säure erhält man aus der bis zum Verschwinden der hellgelben Farbe des Alizarins gebrauchten Natronlauge, die sauren Salze bei weiterem Titriren mit Natronlauge, bis die gelbe Farbe des Alizarins in Violett übergegangen ist. Das Dinatriumphosphat erhält man entweder durch Titration mit Natronlauge, bis der Indicator die dieser entsprechende Farbe zeigt, oder auch durch entsprechende Titration mit Säure. Die gesättigten Salze erhält man aus der bis zur Entfärbung des Alizarins gebrauchten Menge Natronlauge. Die Gesammtacidität giebt die bis zur Rothfärbung des Poirrierblau gebrauchte Alkalimenge, die Gesammtacidität die bis zur Gelbfärbung des Alizarins nöthige Säure. Diese Beobachtungen können direct zur Titrirung des Urins angewandt werden und geben auch hier sehr gute Resultate. *B.*

V. Lieblein. Ueber die Bestimmung der Acidität des Harns [1]. — Die Bestimmung der Acidität des Harns giebt einen wichtigen Aufschlufs über die Zusammensetzung des Blutes, da letzteres die Substanzen, welche eine vorübergehende Störung seiner Zusammensetzung bewirken, durch die Nieren zur Abscheidung bringt. Es kann daher die Untersuchung des Harns als Ersatz für die des Blutes dienen. Die Acidität ist jedoch nicht durch einfache Neutralisation mit Lauge zu ermitteln, weil der Harn Phosphate enthält, von denen keins ohne Reaction auf Lackmus ist. Um diese als normale Erdalkaliphosphate zu eliminiren, sind zwei Methoden angewandt worden. Nach der Maly'schen Methode wird der Harn mit Lauge übersättigt, die entstandenen normalen Alkaliphosphate werden durch Chlorbaryum ausgefällt und im Filtrate die überschüssige Lauge zurücktitrirt. Es ergiebt sich demnach, wenn man noch die Menge der Gesammtphosphorsäure kennt, wie viel von derselben als zweifachsaures Phosphat vorhanden war. Nach einem Verfahren von Freund fällt man das einfachsaure Phosphat durch Chlorbaryum und titrirt im Filtrat die dem zweifachsauren Salz angehörige Phosphorsäure mit Uransalz. Führt man beide Bestimmungen in demselben Harne neben einander aus, so sind die Werthe nach Maly stets höher als die nach Freund. Verfasser hat nun eine Reihe von Versuchen sowohl mit reinen Gemischen der Salze als auch mit verschiedenen Harnen ausgeführt, aus welchen hervorgeht, dafs die Resultate nach Maly stets, oft sogar recht beträchtliche Ungenauigkeiten aufweisen, welche auf Fehler in der Arbeitsmethode zurückzuführen sind, so dafs dieselbe zur Bestimmung der Acidität des Harns

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 20, 52—88.

absolut nicht empfohlen werden kann. Nach einem Verfahren von Franz Hofmann wird ein abgemessenes Volumen Harn mit überschüssiger Chlorbaryumlösung versetzt und mit Aetzbaryt zu Ende titrirt. Auch die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate zeichnen sich durch grofse Inconstanz aus, indem das anfänglich gebildete nur sehr schwer lösliche einfachsaure Baryumphosphat mit der Zeit noch Baryum aufnimmt und in das normale Salz übergeht. Es ist also auch diese Methode nicht zu quantitativen Bestimmungen geeignet. — Die Bestimmung des zweifachsauren Phosphats im Harn nach Freund in ihrer Verwendung zur Aciditätsbestimmung des Harns. Die Acidität des Harns ist durch die Gegenwart des zweifachsauren Phosphates und einiger anderer saurer Bestandtheile bedingt, von denen das Phosphat in der Hauptmenge vorhanden ist, und das man nach dem von Freund angegebenen Verfahren bestimmen kann. Hat man nun dieses entfernt, so bleiben die anderen sauren Bestandtheile zurück, deren Bestimmung zusammen mit der Bestimmung der Phosphate die Gesammtacidität des Harns ergiebt. Doch macht die Bestimmung des zweifachsauren Phosphates einige Schwierigkeiten bei Gegenwart von einfachsaurem Salz, indem neben dem normalen Phosphat, welches durch Chlorbaryum entstehen sollte, auch zweifachsaures Salz entsteht, welches in Lösung bleibt. Versucht man weiter zur Prüfung auf andere saure Bestandtheile die Phosphate zu entfernen, so ergiebt sich, dafs nach der Fällung mit Chlorbaryum die Flüssigkeit bald sauer, bald alkalisch reagirt. Doch ist die Abweichung in den Resultaten nicht so grofs, dafs dadurch schwerwiegende Fehler entstehen, sie bleibt jedoch vorhanden, und man gelangt auf diese Weise nicht zu einem unzweideutigen Schlufs. Besser führt folgende Methode zum Ziel. Fügt man zu einem Gemisch von einfach- und zweifachsaurem Phosphat eine selbst schwache Säure oder irgend ein saures Salz, so erfährt das zweifachsaure Salz einen der zugesetzten sauren Verbindung äquivalenten Zusatz, indem hierdurch das einfachsaure Salz quantitativ in das zweifachsaure übergeführt wird. Diese Umsetzung erfolgt auch durch den im Harn vorhandenen Rest Säure, der nicht durch Carbonate gebunden wird, wobei es nicht wesentlich ist, dafs unter Entwickelung von Kohlensäure das Salz der zugesetzten Säure entsteht. Man hat demnach in der Bestimmung der Phosphorsäure im zweifachsauren Phosphat allein ein durchaus verläfsliches Mafs für die Acidität des Harns. Bezüglich der Mengenverhältnisse zwischen einfach- und zweifachsaurem Phosphat im Harn ergab sich aus 71 eiweifs- und zuckerfreien Proben 56,88 Proc.

Phosphorsäure aus zweifachsaurem Salz, aus 10 Eiweifsharnen 59,39 Proc., aus 10 diabetischen Harnen 57,06 Proc. Aus sämmtlichen Versuchen 57,18 Proc. Das Verfahren von Freund und Töpfer[1]), mit Hülfe von Farbstoffen die Acidität und Alkalinität des Harns zu bestimmen, erweist sich nach den Versuchen des Verfassers als völlig unbrauchbar, indem die Farbstoffe bei Verwendung von mehr oder weniger dunkel gefärbten Harnen gar keinen Farbenumschlag erkennen lassen, der wohl bei klaren Lösungen deutlich ist, oder so undeutlich und langsam in die andere Farbe übergehen, dafs dadurch die ganze Bestimmung illusorisch wird. Selbst bei reinen Phosphatgemischen fand der Verfasser nur undeutlichen Farbenwechsel. Ueberhaupt steht der Verwendung von derartigen Indicatoren das schwerwiegende principielle Bedenken entgegen, dafs die Gegenwart von Erdalkalien im Harn bei Zusatz von Lauge wechselnde Mengen von Phosphorsäure als einfaches Phosphat entzieht. Betreffs der Ausführung der Bestimmungen wird nach den Angaben von Freund verfahren. Die Gesammtphosphorsäure wird durch Titriren mit Uranlösung bestimmt, in einer anderen Probe das einfachsaure Salz durch Chlorbaryum ausgefällt und im Filtrat das zweifachsaure Salz bestimmt. Nur das zweifachsaure Phosphat gilt als Mafs für die Acidität des Harns, das man als Phosphorsäure in Rechnung setzt, ebenso gut aber auch auf Salzsäure umrechnen kann oder auf Aetznatron, das die betreffende Säuremenge zu binden vermag. *B.*

Giuseppe Vicarelli. Die Acidität des Harns und die Paramilchsäure nach erfolgter Geburt[2]). — Aus seinen Versuchen folgert Verfasser, dafs die Acidität des Harns nach einer anstrengenden Niederkunft steigt und in einem gewissen Verhältnifs zu der Energie und der Dauer der Geburtsarbeit steht. Der höchste Grad der Acidität findet sich vier bis acht Stunden nach der Geburt, um dann ziemlich rasch abzunehmen. Die Acidität sinkt in den ersten Tagen des Wochenbettes bis unter das während der Schwangerschaft beobachtete Mittel, das allmählich wieder eingenommen wird. Im Harn der Wöchnerinnen findet sich in wechselnden Mengen, besonders stark bei schweren Geburten, Milchsäure, auf deren Gegenwart die Vermehrung der Acidität des Harns zurückzuführen ist. *Rh.*

E. Bödtker. Ueber die Bestimmung des Chlors im Harn[3]). —

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 84. — [2]) Ann. chim. farm. 19, 129—142. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 193—202.

Zur praktischen Ausführung der titrimetrischen Chlorbestimmung im Harn wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 ccm des eiweifsfreien Harns werden in einem Kölbchen mit 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) und 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Absitzen des Chlorsilberniederschlages wird die Lösung auf 100 ccm gebracht und nach dem Schütteln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen gegossen. 20 ccm des Filtrats werden durch chlorfreie Magnesia vorsichtig neutralisirt, worauf das überschüssige Silber durch $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung mit Kaliumchromat als Indicator zurücktitrirt wird. Dieses Verfahren beansprucht nur kurze Zeit und giebt gute Resultate. *Hz.*

A. Berlioz u. E. Lépinois. Untersuchung über die verschiedenen Verbindungen des Chlors im Harn[1]. — Die Verfasser zogen aus ihren *Untersuchungen von Harnen* den Schlufs, dafs die Chloride des Harns aus festen oder mineralischen Chloriden und organischen Chlorverbindungen zusammengesetzt sind, deren Existenz bis jetzt noch nicht nachgewiesen war. Die Harne enthalten nach ihren Bestimmungen wechselnde Mengen von organischen Chlorverbindungen, die 10 bis 40 Proc. des Gesammtchlorgehaltes ausmachen. Dieses Vorhandensein der organischen Chlorverbindungen im Harn ist von doppelter Wichtigkeit, einmal für die Bestimmungen der Chloride im Harn und ferner auch im Hinblick auf die klinischen Schlüsse, die daraus gezogen werden können. *Wt.*

Lambert. Ueber die organischen Chlorverbindungen des Harns[2]. — Verfasser wies darauf hin, dafs die Annahme von A. Berlioz und E. Lépinois[3], dafs das beim Eindampfen des Harns und Calciniren des Trockenrückstandes aus dem Harn in Form von Chlorwasserstoffsäure entweichende Chlor in dem Harn in der Form von organischen Verbindungen vorhanden gewesen sei, eine vollkommen willkürliche sei, und dafs sich die beobachtete Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure viel einfacher dadurch erklären lasse, dafs man sie der Zersetzung der wirklich im Harn vorhandenen Chloride zuschreibe. In der That entweicht bei der Calcinirung des Trockenrückstandes des Harns etwas Ammoniaksalz und eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure, welche von der Zersetzung des Chlormagnesiums herrührt. Aufserdem wirken die Metallmonophosphate und besonders die organischen Säuren im Harn auf die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden ein,

[1] J. Pharm. Chim. [5] 29, 288—296. — [2] Daselbst, S. 446—447. — [3] Siehe das vorangehende Referat.

indem sie Chlorwasserstoffsäure in Freiheit setzen, was leicht zu beweisen ist. Der von Berlioz und Lépinois bestimmte Chlorirungscoëfficient des Harns hat demnach keine bestimmte Bedeutung und giebt keinenfalls Aufschlufs über das Verhältnifs der im Harn enthaltenen organischen Chlorverbindungen, deren Existenz überhaupt noch nicht bewiesen ist. *Wt.*

A. Petit u. P. Terrat. Chlor im Harn [1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs es nach ihren Untersuchungen im Harn kein an organische Körper gebundenes Chlor giebt, und dafs zur Bestimmung des in Folge von Arzneiwirkung in den Harn eingeführten organischen Chlors das von Berlioz und Lépinois [2]) hierfür vorgeschlagene Verfahren zu verwerfen sei. Das Verfahren, welches hierbei angewendet werden mufs, ist folgendes: Zuerst macht man eine Gewichtsbestimmung des Chlors im Harn selbst und dann auch eine zweite Gewichtsbestimmung in dem Calcinirungsproduct des von Anfang an mit reinem Kali oder Natron alkalisch gemachten und mit Kaliumnitrat versetzten Harns. Ein Zusatz von Kaliumnitrat allein zum Harn veranlafst den Verlust eines beträchtlichen Theiles des Chlors der selbst wenig flüchtigen organischen Verbindungen während des Eindampfens und der Calcinirung. *Wt.*

H. Sandlund. Nachweis von Jod im Harn [3]). — Verfasser unterwirft die von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Methoden zum qualitativen Nachweis des Jodes im Harn einer vergleichenden Prüfung und empfiehlt die schon längst bekannte Methode, mit verdünnter Schwefelsäure (1:4), Schwefelkohlenstoff oder Chloroform oder verdünntem Stärkekleister und einer wässerigen Natriumnitritlösung (1:500) als die zweckentsprechendste, da sie noch bei einem Gehalt von $^1/_{1000}$ Proc. Jod durch die auftretende Rosafärbung einen sicheren Nachweis gestattet. Alle quantitativen Bestimmungsmethoden entbehren nach Ansicht des Verfassers für die pharmaceutische und medicinische Praxis der Einfachheit und zum Theil auch der Genauigkeit. Verfasser schlägt für die quantitative Bestimmung folgende Verfahren vor: I. Der durch Fällung des mit Salpetersäure angesäuerten Harns mit Silbernitrat entstandene Niederschlag wird mit Zink und Salzsäure reducirt. Die erhaltene Lösung wird mit Eisenchlorid destillirt und das in Jodkalium aufgefangene Destillat mit $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt. II. Bei geringem Jodgehalt wird der Harn

---

[1]) J. Pharm Chim. [5] 29, 585—591. — [2]) Siehe das vorvorige Referat. — [3]) Arch. Pharm. 232, 177—183.

nach Zusatz von Natriumcarbonat — 1 g entwässertes Carbonat auf 100 ccm Harn — in der Platinschale eingedampft, verkohlt und der Rückstand nach dem Veraschen mit verdünnter Salzsäure versetzt und wie bei Methode I mit Eisenchlorid der Destillation unterworfen. Für die beiden Methoden theilt Verfasser eine Anzahl Beleganalysen mit. *Op.*

Adolf Jolles. Ueber den Nachweis von Jod im Harn [1]). — Sandlund [2]) hat die für den Nachweis von Jod im Harn vorgeschlagenen Proben einer vergleichenden Prüfung unterzogen und gelangt zu dem Ergebniſs, daſs die auf Zusatz von Kaliumnitrit und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform beruhende Probe die empfindlichste sei. Verfasser hat die diesbezüglichen Versuche wiederholt und findet, daſs seine zum Nachweis von Jod im Harn früher in Vorschlag gebrachte Probe [3]) erheblich empfindlicher ist, als die von Sandlund befürwortete. Die unterste Grenze der ersteren liegt bei 0,002 Proc. Jodkalium, während die letztere bei 0,005 kaum positiv ausfällt. *Ht.*

Hugo Schulz. Eine Methode zur Bestimmung des gesammten Schwefelgehaltes im Harn [4]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher im Wesentlichen aus einer Retorte mit oben angeschmolzenem, kleinem Tropftrichter besteht. Das Abzugsrohr der Retorte ist knieförmig gebogen und mit einer Kugel gegen etwaiges Zurücksteigen des vorgelegten Wassers versehen, in das das Abzugsrohr taucht. Die Retorte hat etwa 200 ccm Inhalt. Zur Ausführung der Bestimmung wird folgendermaſsen verfahren: Man läſst zunächst 10 ccm Harn, darauf 10 ccm reine rauchende Salpetersäure in die Retorte einflieſsen, mischt beide Flüssigkeiten durch einander, wobei die Mündung des Abzugsrohrs nicht aus dem Wasser der Vorlage herausgerathen darf, und destillirt aus dem Sandbade die entstehende Schwefelsäure ab. Der verbleibende Rückstand bildet dann eine weiſse Schmelze und der ganze Apparat ist mit dunkelrothen Dämpfen erfüllt. Die Schmelze wird in mäſsig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem vorgelegten Wasser vereinigt und die Schwefelsäure darin in der üblichen Weise gewichtsanalytisch bestimmt. Der Vortheil des Verfahrens besteht wesentlich darin, daſs man eine Reihe von Bestimmungen in mehreren Apparaten neben einander ausführen kann, ohne sie sonderlich beaufsichtigen zu müssen. Es kommt

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 543—546. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 30, 288; JB. f. 1891, S. 2573. — [4]) Pflüger's Arch. 57, 57—61.

darauf an, dafs so viel Salpetersäure dem Harn zugesetzt wird, dafs schon während der Destillation der gröfste Theil der organischen Bestandtheile des Harns zerstört wird. Es darf nie zum Auftreten einer plötzlichen Verbrennung zum Schlufs des Verfahrens kommen, weil dabei in der Regel etwas kohliger Rückstand bleibt. *Kp.*

H. Moreigne. Einige Beobachtungen über die Schwefelbestimmung im Harn [1]). — Zur Bestimmung des im Harn zum Theil vollkommen zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels, sowie des unvollständig oxydirten in Form von Taurin- oder Cystinschwefel vorhandenen dampft Verfasser 50 ccm Harn ein und glüht den Rückstand mit einem Gemisch von Alkalinitrat und Alkalicarbonat. Man hat für diesen Zweck allgemein silberne Gefäfse vorgeschlagen. Diese bewähren sich aber sehr wenig. Die grofse Wärmeleitung des Silbers verursacht Ueberhitzung und giebt damit zum Stofsen der Flüssigkeit beim Eindampfen und zum Spritzen beim Glühen Veranlassung. Auch werden die immerhin kostspieligen Schalen stark angegriffen, die Schmelze enthält reducirtes pulveriges Silber und, wenn nicht gleich alkalisch gemacht wurde, auch Chlorsilber. Verfasser bedient sich daher der Porcellantiegel. Diese waren aber erst verwendbar, als an Stelle von Kalium-Natriumnitrat verwandt wurde; während zuvor sämmtliche Tiegel beim Abkühlen sprangen, trat dieses bei Verwendung von Natronsalpeter nicht ein. Die dünnwandigen sächsischen und Berliner Tiegel erwiesen sich dazu am geeignetsten. *Mr.*

E. Salkowski. Untersuchung des Harns auf Aceton [2]). — Verfasser hat früher gezeigt, dafs man auch aus kleinen Mengen normalen Harns Jodoform erhalten kann, wenn man den Harn mit starken Säuren destillirt. Die Jodoform liefernde Substanz stammt wahrscheinlich aus Kohlenhydraten her. Wie angestellte Versuche zeigen, bilden sich aus Traubenzucker, sowie aus Rohrzucker und Lävulose bei Einwirkung von Säuren merkliche Mengen eines Jodoform gebenden Körpers, welcher die gewöhnlichen Acetonreactionen zeigt. Indessen ist zu bemerken, dafs diese Reactionen auch bei Aldehyd positiv ausfallen. Da nun in der That die aus den Zuckerarten erhaltenen Destillate Aldehyd zu enthalten scheinen, liegt keine Reaction vor, die zur Annahme von Aceton nöthigt. *Ht.*

Adolf Jolles. Erfahrungen über den Werth der meist ge-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 975—977. — [2]) Pflüger's Arch. 56, 339—348; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1013.

brauchten Proben für den Nachweis von Zucker im Harn [1]). — Aus dem hohen specifischen Gewicht eines Harns ist noch nicht auf das Vorhandensein von Zucker zu schliefsen, da nicht selten Harne vom spec. Gew. 1,028 bis 1,032 ohne jeden Zuckergehalt vorkommen. Das spec. Gew. normalen Harns beträgt 1,018 bis 1,022, ist also etwas höher, als man bisher annahm. Die Trommer'sche und die Worm-Müller'sche Probe geben nach dem Verfasser keine eindeutigen Resultate. Die Reductionsproben können aufser durch Harnsäure und Kreatinin auch durch Harn- und Gallenfarbstoffe beeinträchtigt werden; auch das Ammoniak, welches Kupferoxydul in Lösung hält, kann unter Umständen, wenn es durch Zersetzung des Harnstoffs in gröfserer Menge auftritt, störend einwirken. Die Nylander'sche Wismuthprobe ist bei Zuckermengen unter 0,3 Proc. unsicher. Bei einer grofsen Anzahl von Vergleichsbestimmungen des Verfassers mittelst des Polarimeters und der quantitativen Bestimmung nach Fehling-Wendriner traten in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zum Theil beträchtliche Differenzen auf. Hier kommen neben den optischactiven Harnbestandtheilen auch noch etwaige in den Harn abgeschiedene Arzneistoffe, wie besonders Benzosol und Myrtillus, zur störenden Wirkung. Bei der Gährungsprobe mufs stärkefreie und reine Hefe verwendet werden; bei Gehalten unter 0,1 Proc. Zucker ist diese Probe nicht mehr anwendbar. Zu den Zuckerproben, welche in zweifelhaften Fällen einen sicheren Aufschlufs geben, gehört die Phenylhydrazinprobe; dieselbe liefert in normalen Harnen keinen Niederschlag, und die Empfindlichkeitsgrenze liegt durchschnittlich bei 0,03 Proc. Verfasser empfiehlt, die Reactionsflüssigkeit nach dem Kochen etwa eine Stunde im Wasserbade langsam abkühlen und darauf 12 bis 14 Stunden stehen zu lassen. Die Hoppe-Seyler'sche Probe, welche auf der Bildung von Indigo beim Kochen zuckerhaltiger Harne mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure beruht, ist für sich allein zum Nachweis des Zuckers nicht geeignet, da sie durch andere reducirende Harnbestandtheile beeinträchtigt wird; ihre Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,4 Proc. Zur schnellen Orientirung über das Fehlen oder die Anwesenheit von Zucker über 0,4 Proc. empfiehlt Verfasser jedoch folgende Modification der vorstehenden Probe. 10 ccm 0,5 proc. Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in Natronlauge und Wasser werden zum Sieden erhitzt und aus einer Bürette mit dem Versuchsharne tropfen-

[1]) Centralbl. f. inn. Med. 15, 1025—1037, 1049—1057.

weise versetzt, bis die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt. Werden hierzu 3 ccm Harn und darüber verbraucht, so ist Zucker nicht anwesend; bei einem Verbrauch von 0,1 bis 0,5 ccm Harn sind Zuckermengen von 1 Proc. und darüber vorhanden. Wenn 0,5 bis 3 ccm Harn bis zum Eintritt der Blaufärbung nothwendig sind, so bestehen keine proportionalen Beziehungen zwischen den verbrauchten Mengen Harn und dem vorhandenen Zuckergehalte. Durch Verdünnen des Harnes lassen sich auch gröfsere Quantitäten Zucker differenziren. *Kp.*

Alfred H. Allen. Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn[1]). — Bei der Anwendung der Fehling'schen Probe zum Nachweis kleiner Zuckermengen verfährt man nach Verfasser in folgender Weise. 7 bis 8 ccm Harn werden zum Sieden erhitzt, mit Kupfersulfatlösung und nach dem Abkühlen mit 1 bis 2 ccm schwach saurer Natriumacetatlösung versetzt. Nach Abfiltriren des Niederschlags, welcher alles Xanthin, Hypoxanthin, Phosphate, Harnsäure u. s. w. enthält, werden 5 ccm Seignettesalzlösung zugefügt. Bei 0,25 Proc. Zucker wird schon beim Erwärmen vor dem Sieden, bei geringerem Zuckergehalt erst beim Abkühlen ein Niederschlag von Kupferoxydul erzeugt. Auch mit der Phenylhydrazinprobe lassen sich noch sehr geringe Mengen (0,05 Proc.) Zucker nachweisen. Störend wirkt nur die Glykuronsäure, welche ebenfalls einen gelben Niederschlag vom Schmelzp. 114 bis 115° liefert. *Ht.*

Marian Piatkowski. Ueber den Werth der quantitativen Bestimmung kleinerer Zuckermengen mittelst der Fehling'schen Lösung[2]). — Als zweckmäfsigste Methode für die Bestimmung des Zuckers im Harn betrachtet Verfasser die Titrirung einer kleinen Menge Fehling'scher Flüssigkeit, z. B. 2,5 bis 10 ccm, mittelst verdünnten Harnes unter Benutzung der Munk'schen Correctur. Diese besteht darin, dafs vor der Titration der Harn abgekocht und behufs Abscheidung des entstandenen Niederschlages mit etwas Chlorcalciumlösung versetzt wird. Zur Prüfung, ob alles Kupfer ausgefällt ist, läfst man die entfärbte Flüssigkeit nachträglich noch auf Papier tropfen, das mit Ferrocyankalium und Essigsäure getränkt ist. *O. H.*

Focke. Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn[3]). — Wenn ein Harn neben einer beträchtlichen Menge von Salzen nur wenig Zucker enthält, so wird bei seiner Prüfung mittelst

[1]) Analyst 19, 178—184. — [2]) Wiener klin. Wochenschr. 7, 26—28; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 357. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 559.

absolut nicht empfohlen werden kann. Nach einem Verfahren von Franz Hofmann wird ein abgemessenes Volumen Harn mit überschüssiger Chlorbaryumlösung versetzt und mit Aetzbaryt zu Ende titrirt. Auch die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate zeichnen sich durch grofse Inconstanz aus, indem das anfänglich gebildete nur sehr schwer lösliche einfachsaure Baryumphosphat mit der Zeit noch Baryum aufnimmt und in das normale Salz übergeht. Es ist also auch diese Methode nicht zu quantitativen Bestimmungen geeignet. — Die Bestimmung des zweifachsauren Phosphats im Harn nach Freund in ihrer Verwendung zur Aciditätsbestimmung des Harns. Die Acidität des Harns ist durch die Gegenwart des zweifachsauren Phosphates und einiger anderer saurer Bestandtheile bedingt, von denen das Phosphat in der Hauptmenge vorhanden ist, und das man nach dem von Freund angegebenen Verfahren bestimmen kann. Hat man nun dieses entfernt, so bleiben die anderen sauren Bestandtheile zurück, deren Bestimmung zusammen mit der Bestimmung der Phosphate die Gesammtacidität des Harns ergiebt. Doch macht die Bestimmung des zweifachsauren Phosphates einige Schwierigkeiten bei Gegenwart von einfachsaurem Salz, indem neben dem normalen Phosphat, welches durch Chlorbaryum entstehen sollte, auch zweifachsaures Salz entsteht, welches in Lösung bleibt. Versucht man weiter zur Prüfung auf andere saure Bestandtheile die Phosphate zu entfernen, so ergiebt sich, dafs nach der Fällung mit Chlorbaryum die Flüssigkeit bald sauer, bald alkalisch reagirt. Doch ist die Abweichung in den Resultaten nicht so grofs, dafs dadurch schwerwiegende Fehler entstehen, sie bleibt jedoch vorhanden, und man gelangt auf diese Weise nicht zu einem unzweideutigen Schlufs. Besser führt folgende Methode zum Ziel. Fügt man zu einem Gemisch von einfach- und zweifachsaurem Phosphat eine selbst schwache Säure oder irgend ein saures Salz, so erfährt das zweifachsaure Salz einen der zugesetzten sauren Verbindung äquivalenten Zusatz, indem hierdurch das einfachsaure Salz quantitativ in das zweifachsaure übergeführt wird. Diese Umsetzung erfolgt auch durch den im Harn vorhandenen Rest Säure, der nicht durch Carbonate gebunden wird, wobei es nicht wesentlich ist, dafs unter Entwickelung von Kohlensäure das Salz der zugesetzten Säure entsteht. Man hat demnach in der Bestimmung der Phosphorsäure im zweifachsauren Phosphat allein ein durchaus verläfsliches Mafs für die Acidität des Harns. Bezüglich der Mengenverhältnisse zwischen einfach- und zweifachsaurem Phosphat im Harn ergab sich aus 71 eiweifs- und zuckerfreien Proben 56,88 Proc.

Phosphorsäure aus zweifachsaurem Salz, aus 10 Eiweifsharnen 59,39 Proc., aus 10 diabetischen Harnen 57,06 Proc. Aus sämmtlichen Versuchen 57,18 Proc. Das Verfahren von Freund und Töpfer [1]), mit Hülfe von Farbstoffen die Acidität und Alkalinität des Harns zu bestimmen, erweist sich nach den Versuchen des Verfassers als völlig unbrauchbar, indem die Farbstoffe bei Verwendung von mehr oder weniger dunkel gefärbten Harnen gar keinen Farbenumschlag erkennen lassen, der wohl bei klaren Lösungen deutlich ist, oder so undeutlich und langsam in die andere Farbe übergehen, dafs dadurch die ganze Bestimmung illusorisch wird. Selbst bei reinen Phosphatgemischen fand der Verfasser nur undeutlichen Farbenwechsel. Ueberhaupt steht der Verwendung von derartigen Indicatoren das schwerwiegende principielle Bedenken entgegen, dafs die Gegenwart von Erdalkalien im Harn bei Zusatz von Lauge wechselnde Mengen von Phosphorsäure als einfaches Phosphat entzieht. Betreffs der Ausführung der Bestimmungen wird nach den Angaben von Freund verfahren. Die Gesammtphosphorsäure wird durch Titriren mit Uranlösung bestimmt, in einer anderen Probe das einfachsaure Salz durch Chlorbaryum ausgefällt und im Filtrat das zweifachsaure Salz bestimmt. Nur das zweifachsaure Phosphat gilt als Mafs für die Acidität des Harns, das man als Phosphorsäure in Rechnung setzt, ebenso gut aber auch auf Salzsäure umrechnen kann oder auf Aetznatron, das die betreffende Säuremenge zu binden vermag. *B.*

Giuseppe Vicarelli. Die Acidität des Harns und die Paramilchsäure nach erfolgter Geburt [2]). — Aus seinen Versuchen folgert Verfasser, dafs die Acidität des Harns nach einer anstrengenden Niederkunft steigt und in einem gewissen Verhältnifs zu der Energie und der Dauer der Geburtsarbeit steht. Der höchste Grad der Acidität findet sich vier bis acht Stunden nach der Geburt, um dann ziemlich rasch abzunehmen. Die Acidität sinkt in den ersten Tagen des Wochenbettes bis unter das während der Schwangerschaft beobachtete Mittel, das allmählich wieder eingenommen wird. Im Harn der Wöchnerinnen findet sich in wechselnden Mengen, besonders stark bei schweren Geburten, Milchsäure, auf deren Gegenwart die Vermehrung der Acidität des Harns zurückzuführen ist. *Rh.*

E. Bödtker. Ueber die Bestimmung des Chlors im Harn [3]). —

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **19**, 84. — [2]) Ann. chim. farm. **19**, 129—142. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **20**, 193—202.

Zur praktischen Ausführung der titrimetrischen Chlorbestimmung im Harn wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 ccm des eiweifsfreien Harns werden in einem Kölbchen mit 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,18) und 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Absitzen des Chlorsilberniederschlages wird die Lösung auf 100 ccm gebracht und nach dem Schütteln durch ein trockenes Filter in ein trockenes Kölbchen gegossen. 20 ccm des Filtrats werden durch chlorfreie Magnesia vorsichtig neutralisirt, worauf das überschüssige Silber durch $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung mit Kaliumchromat als Indicator zurücktitrirt wird. Dieses Verfahren beansprucht nur kurze Zeit und giebt gute Resultate. *Hz.*

A. Berlioz u. E. Lépinois. Untersuchung über die verschiedenen Verbindungen des Chlors im Harn[1]). — Die Verfasser zogen aus ihren *Untersuchungen von Harnen* den Schlufs, dafs die Chloride des Harns aus festen oder mineralischen Chloriden und organischen Chlorverbindungen zusammengesetzt sind, deren Existenz bis jetzt noch nicht nachgewiesen war. Die Harne enthalten nach ihren Bestimmungen wechselnde Mengen von organischen Chlorverbindungen, die 10 bis 40 Proc. des Gesammtchlorgehaltes ausmachen. Dieses Vorhandensein der organischen Chlorverbindungen im Harn ist von doppelter Wichtigkeit, einmal für die Bestimmungen der Chloride im Harn und ferner auch im Hinblick auf die klinischen Schlüsse, die daraus gezogen werden können. *Wt.*

Lambert. Ueber die organischen Chlorverbindungen des Harns[2]). — Verfasser wies darauf hin, dafs die Annahme von A. Berlioz und E. Lépinois[3]), dafs das beim Eindampfen des Harns und Calciniren des Trockenrückstandes aus dem Harn in Form von Chlorwasserstoffsäure entweichende Chlor in dem Harn in der Form von organischen Verbindungen vorhanden gewesen sei, eine vollkommen willkürliche sei, und dafs sich die beobachtete Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure viel einfacher dadurch erklären lasse, dafs man sie der Zersetzung der wirklich im Harn vorhandenen Chloride zuschreibe. In der That entweicht bei der Calcinirung des Trockenrückstandes des Harns etwas Ammoniaksalz und eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure, welche von der Zersetzung des Chlormagnesiums herrührt. Aufserdem wirken die Metallmonophosphate und besonders die organischen Säuren im Harn auf die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden ein,

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 288—296. — [2]) Daselbst, S. 446—447. — [3]) Siehe das vorangehende Referat.

indem sie Chlorwasserstoffsäure in Freiheit setzen, was leicht zu beweisen ist. Der von Berlioz und Lépinois bestimmte Chlorirungscoëfficient des Harns hat demnach keine bestimmte Bedeutung und giebt keinenfalls Aufschlufs über das Verhältnifs der im Harn enthaltenen organischen Chlorverbindungen, deren Existenz überhaupt noch nicht bewiesen ist. *Wt.*

A. Petit u. P. Terrat. Chlor im Harn [1]). — Die Verfasser wiesen darauf hin, dafs es nach ihren Untersuchungen im Harn kein an organische Körper gebundenes Chlor giebt, und dafs zur Bestimmung des in Folge von Arzneiwirkung in den Harn eingeführten organischen Chlors das von Berlioz und Lépinois [2]) hierfür vorgeschlagene Verfahren zu verwerfen sei. Das Verfahren, welches hierbei angewendet werden mufs, ist folgendes: Zuerst macht man eine Gewichtsbestimmung des Chlors im Harn selbst und dann auch eine zweite Gewichtsbestimmung in dem Calcinirungsproduct des von Anfang an mit reinem Kali oder Natron alkalisch gemachten und mit Kaliumnitrat versetzten Harns. Ein Zusatz von Kaliumnitrat allein zum Harn veranlafst den Verlust eines beträchtlichen Theiles des Chlors der selbst wenig flüchtigen organischen Verbindungen während des Eindampfens und der Calcinirung. *Wt.*

H. Sandlund. Nachweis von Jod im Harn [3]). — Verfasser unterwirft die von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Methoden zum qualitativen Nachweis des Jodes im Harn einer vergleichenden Prüfung und empfiehlt die schon längst bekannte Methode, mit verdünnter Schwefelsäure (1:4), Schwefelkohlenstoff oder Chloroform oder verdünntem Stärkekleister und einer wässerigen Natriumnitritlösung (1:500) als die zweckentsprechendste, da sie noch bei einem Gehalt von $^1/_{1000}$ Proc. Jod durch die auftretende Rosafärbung einen sicheren Nachweis gestattet. Alle quantitativen Bestimmungsmethoden entbehren nach Ansicht des Verfassers für die pharmaceutische und medicinische Praxis der Einfachheit und zum Theil auch der Genauigkeit. Verfasser schlägt für die quantitative Bestimmung folgende Verfahren vor: I. Der durch Fällung des mit Salpetersäure angesäuerten Harns mit Silbernitrat entstandene Niederschlag wird mit Zink und Salzsäure reducirt. Die erhaltene Lösung wird mit Eisenchlorid destillirt und das in Jodkalium aufgefangene Destillat mit $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung titrirt. II. Bei geringem Jodgehalt wird der Harn

---

[1]) J. Pharm Chim. [5] 29, 585—591. — [2]) Siehe das vorvorige Referat. — [3]) Arch. Pharm. 232, 177—183.

nach Zusatz von Natriumcarbonat — 1 g entwässertes Carbonat auf 100 ccm Harn — in der Platinschale eingedampft, verkohlt und der Rückstand nach dem Veraschen mit verdünnter Salzsäure versetzt und wie bei Methode I mit Eisenchlorid der Destillation unterworfen. Für die beiden Methoden theilt Verfasser eine Anzahl Beleganalysen mit. *Op.*

Adolf Jolles. Ueber den Nachweis von Jod im Harn[1]. — Sandlund[2] hat die für den Nachweis von Jod im Harn vorgeschlagenen Proben einer vergleichenden Prüfung unterzogen und gelangt zu dem Ergebnifs, dafs die auf Zusatz von Kaliumnitrit und Schwefelsäure und Ausschütteln mit Chloroform beruhende Probe die empfindlichste sei. Verfasser hat die diesbezüglichen Versuche wiederholt und findet, dafs seine zum Nachweis von Jod im Harn früher in Vorschlag gebrachte Probe[3] erheblich empfindlicher ist, als die von Sandlund befürwortete. Die unterste Grenze der ersteren liegt bei 0,002 Proc. Jodkalium, während die letztere bei 0,005 kaum positiv ausfällt. *Ht.*

Hugo Schulz. Eine Methode zur Bestimmung des gesammten Schwefelgehaltes im Harn[4]. — Verfasser beschreibt einen Apparat, welcher im Wesentlichen aus einer Retorte mit oben angeschmolzenem, kleinem Tropftrichter besteht. Das Abzugsrohr der Retorte ist knieförmig gebogen und mit einer Kugel gegen etwaiges Zurücksteigen des vorgelegten Wassers versehen, in das das Abzugsrohr taucht. Die Retorte hat etwa 200 ccm Inhalt. Zur Ausführung der Bestimmung wird folgendermafsen verfahren: Man läfst zunächst 10 ccm Harn, darauf 10 ccm reine rauchende Salpetersäure in die Retorte einfliefsen, mischt beide Flüssigkeiten durch einander, wobei die Mündung des Abzugsrohrs nicht aus dem Wasser der Vorlage herausgerathen darf, und destillirt aus dem Sandbade die entstehende Schwefelsäure ab. Der verbleibende Rückstand bildet dann eine weifse Schmelze und der ganze Apparat ist mit dunkelrothen Dämpfen erfüllt. Die Schmelze wird in mäfsig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem vorgelegten Wasser vereinigt und die Schwefelsäure darin in der üblichen Weise gewichtsanalytisch bestimmt. Der Vortheil des Verfahrens besteht wesentlich darin, dafs man eine Reihe von Bestimmungen in mehreren Apparaten neben einander ausführen kann, ohne sie sonderlich beaufsichtigen zu müssen. Es kommt

[1] Zeitschr. anal. Chem. 33, 543—546. — [2] Vgl. das vorangehende Referat. — [3] Zeitschr. anal. Chem. 30, 288; JB. f. 1891, S. 2573. — [4] Pflüger's Arch. 57, 57—61.

darauf an, dafs so viel Salpetersäure dem Harn zugesetzt wird, dafs schon während der Destillation der gröfste Theil der organischen Bestandtheile des Harns zerstört wird. Es darf nie zum Auftreten einer plötzlichen Verbrennung zum Schlufs des Verfahrens kommen, weil dabei in der Regel etwas kohliger Rückstand bleibt. *Kp.*

H. Moreigne. Einige Beobachtungen über die Schwefelbestimmung im Harn [1]). — Zur Bestimmung des im Harn zum Theil vollkommen zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels, sowie des unvollständig oxydirten in Form von Taurin- oder Cystinschwefel vorhandenen dampft Verfasser 50 ccm Harn ein und glüht den Rückstand mit einem Gemisch von Alkalinitrat und Alkalicarbonat. Man hat für diesen Zweck allgemein silberne Gefäfse vorgeschlagen. Diese bewähren sich aber sehr wenig. Die grofse Wärmeleitung des Silbers verursacht Ueberhitzung und giebt damit zum Stofsen der Flüssigkeit beim Eindampfen und zum Spritzen beim Glühen Veranlassung. Auch werden die immerhin kostspieligen Schalen stark angegriffen, die Schmelze enthält reducirtes pulveriges Silber und, wenn nicht gleich alkalisch gemacht wurde, auch Chlorsilber. Verfasser bedient sich daher der Porcellantiegel. Diese waren aber erst verwendbar, als an Stelle von Kalium-Natriumnitrat verwandt wurde; während zuvor sämmtliche Tiegel beim Abkühlen sprangen, trat dieses bei Verwendung von Natronsalpeter nicht ein. Die dünnwandigen sächsischen und Berliner Tiegel erwiesen sich dazu am geeignetsten. *Mr.*

E. Salkowski. Untersuchung des Harns auf Aceton [2]). — Verfasser hat früher gezeigt, dafs man auch aus kleinen Mengen normalen Harns Jodoform erhalten kann, wenn man den Harn mit starken Säuren destillirt. Die Jodoform liefernde Substanz stammt wahrscheinlich aus Kohlenhydraten her. Wie angestellte Versuche zeigen, bilden sich aus Traubenzucker, sowie aus Rohrzucker und Lävulose bei Einwirkung von Säuren merkliche Mengen eines Jodoform gebenden Körpers, welcher die gewöhnlichen Acetonreactionen zeigt. Indessen ist zu bemerken, dafs diese Reactionen auch bei Aldehyd positiv ausfallen. Da nun in der That die aus den Zuckerarten erhaltenen Destillate Aldehyd zu enthalten scheinen, liegt keine Reaction vor, die zur Annahme von Aceton nöthigt. *Ht.*

Adolf Jolles. Erfahrungen über den Werth der meist ge-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 975—977. — [2]) Pflüger's Arch. 56, 339—348; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1013.

brauchten Proben für den Nachweis von Zucker im Harn [1]). — Aus dem hohen specifischen Gewicht eines Harns ist noch nicht auf das Vorhandensein von Zucker zu schliefsen, da nicht selten Harne vom spec. Gew. 1,028 bis 1,032 ohne jeden Zuckergehalt vorkommen. Das spec. Gew. normalen Harns beträgt 1,018 bis 1,022, ist also etwas höher, als man bisher annahm. Die Trommer'sche und die Worm-Müller'sche Probe geben nach dem Verfasser keine eindeutigen Resultate. Die Reductionsproben können aufser durch Harnsäure und Kreatinin auch durch Harn- und Gallenfarbstoffe beeinträchtigt werden; auch das Ammoniak, welches Kupferoxydul in Lösung hält, kann unter Umständen, wenn es durch Zersetzung des Harnstoffs in gröfserer Menge auftritt, störend einwirken. Die Nylander'sche Wismuthprobe ist bei Zuckermengen unter 0,3 Proc. unsicher. Bei einer grofsen Anzahl von Vergleichsbestimmungen des Verfassers mittelst des Polarimeters und der quantitativen Bestimmung nach Fehling-Wendriner traten in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zum Theil beträchtliche Differenzen auf. Hier kommen neben den optisch-activen Harnbestandtheilen auch noch etwaige in den Harn abgeschiedene Arzneistoffe, wie besonders Benzosol und Myrtillus, zur störenden Wirkung. Bei der Gährungsprobe mufs stärkefreie und reine Hefe verwendet werden; bei Gehalten unter 0,1 Proc. Zucker ist diese Probe nicht mehr anwendbar. Zu den Zuckerproben, welche in zweifelhaften Fällen einen sicheren Aufschlufs geben, gehört die Phenylhydrazinprobe; dieselbe liefert in normalen Harnen keinen Niederschlag, und die Empfindlichkeitsgrenze liegt durchschnittlich bei 0,03 Proc. Verfasser empfiehlt, die Reactionsflüssigkeit nach dem Kochen etwa eine Stunde im Wasserbade langsam abkühlen und darauf 12 bis 14 Stunden stehen zu lassen. Die Hoppe-Seyler'sche Probe, welche auf der Bildung von Indigo beim Kochen zuckerhaltiger Harne mit einer alkalischen Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure beruht, ist für sich allein zum Nachweis des Zuckers nicht geeignet, da sie durch andere reducirende Harnbestandtheile beeinträchtigt wird; ihre Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,4 Proc. Zur schnellen Orientirung über das Fehlen oder die Anwesenheit von Zucker über 0,4 Proc. empfiehlt Verfasser jedoch folgende Modification der vorstehenden Probe. 10 ccm 0,5 proc. Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in Natronlauge und Wasser werden zum Sieden erhitzt und aus einer Bürette mit dem Versuchsharne tropfen-

---

[1]) Centralbl. f. inn. Med. 15, 1025—1037, 1049—1057.

weise versetzt, bis die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt. Werden hierzu 3 ccm Harn und darüber verbraucht, so ist Zucker nicht anwesend; bei einem Verbrauch von 0,1 bis 0,5 ccm Harn sind Zuckermengen von 1 Proc. und darüber vorhanden. Wenn 0,5 bis 3 ccm Harn bis zum Eintritt der Blaufärbung nothwendig sind, so bestehen keine proportionalen Beziehungen zwischen den verbrauchten Mengen Harn und dem vorhandenen Zuckergehalte. Durch Verdünnen des Harnes lassen sich auch gröfsere Quantitäten Zucker differenziren. *Kp.*

Alfred H. Allen. Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn [1]). — Bei der Anwendung der Fehling'schen Probe zum Nachweis kleiner Zuckermengen verfährt man nach Verfasser in folgender Weise. 7 bis 8 ccm Harn werden zum Sieden erhitzt, mit Kupfersulfatlösung und nach dem Abkühlen mit 1 bis 2 ccm schwach saurer Natriumacetatlösung versetzt. Nach Abfiltriren des Niederschlags, welcher alles Xanthin, Hypoxanthin, Phosphate, Harnsäure u. s. w. enthält, werden 5 ccm Seignettesalzlösung zugefügt. Bei 0,25 Proc. Zucker wird schon beim Erwärmen vor dem Sieden, bei geringerem Zuckergehalt erst beim Abkühlen ein Niederschlag von Kupferoxydul erzeugt. Auch mit der Phenylhydrazinprobe lassen sich noch sehr geringe Mengen (0,05 Proc.) Zucker nachweisen. Störend wirkt nur die Glykuronsäure, welche ebenfalls einen gelben Niederschlag vom Schmelzp. 114 bis 115° liefert. *Ht.*

Marian Piatkowski. Ueber den Werth der quantitativen Bestimmung kleinerer Zuckermengen mittelst der Fehling'schen Lösung [2]). — Als zweckmäfsigste Methode für die Bestimmung des Zuckers im Harn betrachtet Verfasser die Titrirung einer kleinen Menge Fehling'scher Flüssigkeit, z. B. 2,5 bis 10 ccm, mittelst verdünnten Harnes unter Benutzung der Munk'schen Correctur. Diese besteht darin, dafs vor der Titration der Harn abgekocht und behufs Abscheidung des entstandenen Niederschlages mit etwas Chlorcalciumlösung versetzt wird. Zur Prüfung, ob alles Kupfer ausgefällt ist, läfst man die entfärbte Flüssigkeit nachträglich noch auf Papier tropfen, das mit Ferrocyankalium und Essigsäure getränkt ist. *O. H.*

Focke. Zum Nachweis kleiner Mengen Zucker im Harn [3]). — Wenn ein Harn neben einer beträchtlichen Menge von Salzen nur wenig Zucker enthält, so wird bei seiner Prüfung mittelst

---

[1]) Analyst 19, 178—184. — [2]) Wiener klin. Wochenschr. 7, 26—28; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 357. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 559.

Fehling'scher Lösung die ziegelrothe Farbe des reducirten Kupferoxyduls häufig durch die blaugraue Farbe des voluminösen Niederschlages der Salze verdeckt. Verfasser empfiehlt daher folgendes Verfahren. 10 g Harn werden mit 5 g einer 10 proc. Kupfersulfatlösung aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat mit 2 g einer 10 proc. Natriumcarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt und nach dem Absetzen abermals filtrirt. Der so gereinigte Harn giebt nunmehr beim Aufkochen mit Fehling'scher Lösung selbst bei einem Gehalte von nur 0,05 Proc. noch einen deutlichen Niederschlag von Kupferoxydul. Statt die fertige Fehling'sche Lösung anzuwenden, empfiehlt es sich, bei so kleinen Mengen Zucker den vorbereiteten Harn zunächst mit Kupfersulfat, darauf mit alkalischer Seignettesalzlösung zu versetzen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, und dann zu erhitzen. *Kp.*

Quirini. Ein verläfsliches Reagens auf Zucker im Harn[1]). — Verfasser empfiehlt für die Harnuntersuchung auf Zucker das Hoppe-Seyler'sche Reagens, da es weder durch normale noch durch anormale Bestandtheile des Harnes beeinflufst wird. Das Reagens besteht in einer $^1/_2$ proc. Auflösung von *o-Nitrophenylpropiolsäure* in der officinellen Natronlauge. 10 Tropfen des zu untersuchenden Harnes, mit 5 ccm der Lösung eine halbe Minute gekocht, färben sich schon bei Gegenwart von 0,1 Proc. Zucker indigoblau, während zuckerfreier Harn sich höchstens grün färbt. Die Reaction beruht auf der Reduction der o-Nitrophenylpropiolsäure durch den Zucker zu Indigo. *Kp.*

A. Jaworowski. Nachweis von Traubenzucker[2]). — Wenn Harn nach einander mit Jodsäure, Natriumhydroxyd, Ammoniakwasser und Salzsäure nach bestimmter Vorschrift behandelt wird, so soll die Bildung eines braunen Ringes an der Berührungsstelle der alkalischen und sauren Schicht die Gegenwart von Zucker anzeigen. Zwar giebt normaler Harn dieselbe Reaction; doch glaubt Verfasser, sie zum Nachweis des Traubenzuckers auf colorimetrischem Wege verwerthen zu können. *O. H.*

Georg Buchner. Zum Nachweis geringer Zuckermengen im Harn mittelst der Nylander'schen Wismuthlösung[3]). — Bei der Probe mit der alkalischen Wismuthlösung nach Nylander wird unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmafsregeln die Anwesenheit noch von 0,025 Proc. Zucker im Harn durch Graufärbung des beim Kochen entstehenden Erdphosphatniederschlages

[1]) Pharm. Post 27, 54. — [2]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 487. — [3]) Münch. med. Wochenschr. 41, 991; Apoth.-Zeitg. 9, 962.

angezeigt. Bedingung für das gute Gelingen der Probe ist die Abwesenheit gröfserer Mengen von Ammoniumcarbonat, von Eiweifs, Rheum, Senna, Salol, Antipyrin, Terpentinöl und anderen Arzneikörpern, welche in Form von Glykuronsäureverbindungen ausgeschieden werden, sowie Innehaltung des Verhältnisses von 10 Thln. Harn auf 1 Thl. der Lösung. Die Graufärbung des Phosphatniederschlages rührt von beigemengtem, durch den Zucker reducirtem Wismuth her. Verfasser hat bei zahlreichen Untersuchungen Harne beobachtet, welche die Nylander'sche Probe geben, sich jedoch mit der Phenylhydrazinprobe als zuckerfrei erwiesen. Beim Erwärmen mit Kalilauge lieferten diese Harne einen schwarz oder dunkelgrau gefärbten Erdphosphatniederschlag. Verfasser führt diese Färbung auf die Anwesenheit von *Uroërythrin* zurück, einen die Rothfärbung des Urinsedimentes bedingenden, durch Alkalien schwarz werdenden Farbstoff, welcher in pathologischen Harnen vorkommt und nach obigen Untersuchungen die Nylander'sche Probe vorzutäuschen vermag. Diese ist daher nur dann als einwurfsfrei zu betrachten, wenn eine Probe des untersuchten Harns beim Erwärmen mit Kalilauge für sich einen weifsen Erdphosphatniederschlag liefert. Die geringe Menge *Uroërythrin* des normalen Harns wirkt auf die Probe nicht störend ein. *Kp.*

Sergio Pansini. Beitrag zur Lehre vom Verhalten des normalen und pathologischen Harns gegenüber dem polarisirten Licht[1]. — Verfasser hat den Harn von 230 Personen in Bezug auf sein optisches Drehungsvermögen untersucht. Normaler menschlicher Harn dreht bei saurer Reaction nach links. Von den vom Verfasser untersuchten Harnen waren 152 inactiv, 44 rechtsdrehend und 34 linksdrehend. 11 Proben stammten von Diabetikern, 18 waren eiweifshaltig und 6 ikterisch; die übrig bleibenden 195 Proben waren als normaler Urin anzusehen. Von diesen waren 150 Proben indifferent, 29 rechtsdrehend und 16 linksdrehend. Während bei den eiweifsfreien Urinen, welche nach links drehten, die Ablenkung zwischen 0,1 bis 0,2 lag, betrug dieselbe bei eiweifshaltigen und linksdrehenden Urinen zwischen 0,1 bis 0,6. Als wahrscheinliche Ursache der Linksdrehung des normalen Urins betrachtet Verfasser die gepaarten Glykuronsäuren. In 11 Fällen von Diabetes, bei denen die Rechtsdrehung zwischen 2,8 und 7,1 lag, verschwand die Drehung nach Vergährung des Zuckers. Vielleicht rührt in den Fällen, in denen sich Zucker im Harn, bei gleichwohl vorhandener Rechtsdrehung des letzteren,

---

[1]) Berl. klin. Wochenschr. 31, 1106—1111.

chemisch nicht nachweisen läfst, die Drehung doch von geringen Mengen Zucker her. Zwischen der Drehung des Urins und gewissen Krankheiten besteht kein sicherer Zusammenhang. So fand Verfasser von 8 Proben ikterischen Urins 4 rechtsdrehend, 2 linksdrehend und 2 inactiv. Urin von Schwindsüchtigen war gleichfalls theils rechts-, theils linksdrehend, theils optisch indifferent. *Kp.*

H. Zeehuisen. Ueber die Bedeutung der Verdünnung des Harns bei der Untersuchung auf Eiweifs, Zucker und Gallenfarbstoff[1]). — Die Verdünnung des Harns bei der Heller'schen Eiweifsprobe, bei welcher beim Ueberschichten von Salpetersäure mit eiweifshaltigem Harn an der Trennungsfläche sich alsbald eine dünnere oder dickere weifse Zone bildet, bis zum spec. Gew. 1,005 hat den Zweck, die zum Theil normalen, zum Theil pathologischen oder medicamentösen Substanzen, welche mit Salpetersäure eine Trübung geben können, möglichst zu eliminiren. Zur Controle ist jedoch meist die alte Kochprobe anzustellen. Alle anderen, vielfach empfohlenen Reagentien ergeben dem Verfasser keine so zuverlässigen Resultate, wie die Heller'sche Reaction. Bei der Kochprobe darf der Harn nicht verdünnt werden; sie liefert in albumosen- und gallenfarbstoffhaltigen Harnen zweideutige Ergebnisse. Auch für den qualitativen Nachweis des Traubenzuckers im Harn hat die Verdünnung desselben einen bedeutenden Werth, weil dadurch die anderen, im Harn noch vorhandenen reducirenden Substanzen so verdünnt werden, dafs sie auf Fehling'sche Lösung nicht mehr einwirken. Am zweckmäfsigsten erwies sich eine 5- bis 10 fache Verdünnung, so dafs das spec. Gew. des Harns auf 1,005 und darunter erniedrigt wird. Durch die Verdünnung wird die Empfindlichkeit der Reaction kaum beeinträchtigt. Zur Controle führt Verfasser die Moore'sche Probe in dem 10- bis 20 fach verdünnten Harn aus. Es entsteht dann beim Kochen mit Kalilauge bei Anwesenheit von Zucker eine intensiv citronengelbe Färbung. Auch beim Nachweis des Gallenfarbstoffs nach den Verfahren entweder von Jolles, von Rosenbach oder von Gmelin ist die Verdünnung des Harnes zu empfehlen. Die Jolles'sche Probe ist nicht schärfer als die beiden anderen. *Kp.*

Fritz Voit. Die Stickstoffbestimmung im Harn nach Schneider-Seegen[2]). — Nach Ansicht des Verfassers wird diese Methode mit Unrecht als fehlerhaft bezeichnet. Im Gegentheil, sie

---

[1]) Zeitschr. klin. Med. 27, 180—190. — [2]) Zeitschr. Biologie 31, 168—180; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 344—345.

übertrifft an Bequemlichkeit die Methode von Kjeldahl-Wilfarth, läfst sich in kürzerer Zeit ausführen und liefert ebenso genaue Resultate wie genannte Methode. Der zu prüfende Harn (10 bis 15 ccm) wird mit Natronkalk (80 g) in einem besonderen Apparate erhitzt und das entweichende Ammoniak aufgefangen. Nach den Versuchen des Verfassers soll für 10 ccm Harn ein einstündiges Erhitzen ausnahmslos genügen. Zum Schlufs saugt man Luft durch den Apparat. Die Beleganalysen sind sehr befriedigend. *Tr.*

H. Moreigne. Bestimmung des gesammten Harnstickstoffs [1]. — Die Bestimmung besteht darin, den aus dem schwefelsauren Ammon durch Natriumhypobromit freigemachten Stickstoff volumetrisch zu messen. Schon Petit und Monfet haben sich einer solchen Methode bedient, indem sie den Harn mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von etwas metallischem Quecksilber erhitzten und dann, wie oben angegeben, verfuhren. Verfasser hat nun die Versuche der genannten Autoren wiederholt und hierbei gefunden, dafs ein weifslicher Niederschlag entsteht, wenn man die ersten Tropfen Natronlauge zu der sauren Lösung fügt, und dafs dieser Niederschlag hinsichtlich seiner Menge schwankt je nach der Menge des angewandten Quecksilbers. Urin, der ohne Zusatz von Quecksilber behandelt war, lieferte einen höheren Stickstoffgehalt als solcher, der mit Quecksilber und Schwefelsäure erhitzt war. Filtrirt man von dem oben erwähnten Niederschlage ab, so ist andererseits der N-Gehalt geringer, als wenn man den Niederschlag nicht abfiltrirt, so dafs man eigentlich annehmen müfste, der Niederschlag enthielte Stickstoff. Bringt man die Flüssigkeit, die neben dem Ammonsalz den weifsen Niederschlag enthält, mit Natriumhypobromit zusammen, so erfolgt erst eine stürmische N-Entwickelung, schliefslich aber eine sehr langsame, die auf eine Zersetzung des Niederschlages deuten läfst. Die Analyse des Niederschlages führte zu einem *Sulfat des Tetramercurammoniums*, $NHg_4O.SO_4 + 2H_2O$. Dieser Niederschlag giebt seinen Stickstoff viel langsamer ab als das Ammoniumsulfat, und Verfasser hat durch Versuche gefunden, dafs 1 g Quecksilber 0,165 g Ammoniumsulfat bindet und Tetramercurammoniumsulfat bildet. Man mufs daher von dem Quecksilberzusatz absehen, wenn man den Stickstoff volumetrisch bestimmen will; es wird allerdings hierdurch die Erhitzungszeit mit Schwefelsäure verdoppelt. Ferner ist zu berücksichtigen, dafs ein Theil des Stickstoffs mechanisch vom unterbromigsauren Natrium zurückgehalten wird.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 959—975.

Man müfste sich daher einer möglichst frischen und concentrirten Lösung bedienen. Verfasser hat schliefslich andere oxydirende Zusätze, wie Kupfersulfat, Braunstein, Kaliumpermanganat versucht, doch führten auch diese Zusätze zu Nebenerscheinungen, als dann die Ammonsalzlösung mit Natriumhypobromit behandelt wurde. Man mufs sich also mit der Schwefelsäure allein begnügen und kann nur eine raschere Entfärbung durch stärkeres Erhitzen herbeiführen. *Tr.*

H. P. Bayrac. Bestimmung des gesammten Harnstickstoffs nach der Methode von Henninger[1]). — Im Bull. soc. chim. **11**, 959 ist eine Abhandlung über ein Verfahren zur Bestimmung des gesammten Harnstickstoffs enthalten, das Moreigne den Autoren Petit und R. Monfet zuschreibt. Es handelt sich bei diesem Verfahren um eine Modification der Kjeldahl'schen Methode, die darin besteht, dafs der Stickstoff aus dem schwefelsauren Ammon, welches sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf stickstoffhaltige organische Substanz bildet, mittelst Natriumhypobromit freigemacht wird. Verfasser zeigt nun, dafs die von Moreigne den oben genannten Autoren zugeschriebene Methode nichts Anderes ist als die Henninger'sche Methode, die genannter Verfasser im Jahre 1884 schon veröffentlicht hat. *Tr.*

A. Kossel und H. Schmied. Ueber die Bestimmung des Harnstoffes im Harn[2]). — 10 ccm Harn werden unter Zusatz von Baryumcarbonat im zugeschmolzenen Glasrohr langsam auf 180° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in einen Destillationskolben gespült, mit Aetzbaryt alkalisch gemacht, destillirt und das Destillat mit $^1/_{10}$-Normalsäure titrirt. Bei einem Vergleich der nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse mit denen nach den Methoden von Mörner-Sjöqvist, Gumlich und von Cazeneuve-Hugounencq stellte es sich heraus, dafs die Methode von Gumlich zu gleichen, das erstgenannte Verfahren dagegen zu etwas höheren und das letztgenannte zu etwas niedrigeren Resultaten führt. Versuche an Mischungen mit bekannten Harnstoffmengen bewiesen, dafs die nach der Methode der Verfasser und nach der von Gumlich erhaltenen Ergebnisse die richtigsten sind. Ein Zusatz von Witte's Pepton ändert bei beiden das Ergebnifs nicht, dagegen werden Kreatin und Kreatinin durch Baryumcarbonat unter Bildung von etwas Ammoniak angegriffen, so dafs

[1]) Bull. soc. chim. [3] **11**, 1139—1142. — [2]) Du Bois-Reymond's Arch. 1894, S. 552—553.

hierbei die Resultate etwas zu hoch ausfallen. Dasselbe ist bei dem Gumlich'schen Verfahren bei Gegenwart von Hippursäure der Fall, während die Ergebnisse des Verfahrens der Verfasser weder durch Hippursäure, noch durch Harnsäure beeinflufst werden. Bei der Gumlich'schen Methode ist es nothwendig, worauf Gumlich selbst schon hingewiesen hat, einen Ueberschufs von Phosphorwolframsäure sorgfältig zu vermeiden, weil durch einen Ueberschufs ein Theil der gefällten Stoffe wieder gelöst wird. *Kp.*

Oechsner de Coningk. Bestimmung des Harnstoffs [1]. — Verfasser fand, dafs die *Bestimmung des Harnstoffs im Harn* nach der Hypobromitmethode von Yvon und mit Natriumhypochlorit nach der Methode von Leconte sehr gut übereinstimmende Zahlen giebt, wenn die letztere Methode auch gewöhnlich etwas höhere Zahlen liefert. Die Hypochloritlösung bereitet man durch Extraction von 60 g frischem Calciumhypochlorit mit 600 g ausgekochtem, destillirtem Wasser, Vermischen der filtrirten Lösung mit einer Lösung von 120 g Natriumcarbonat in 300 g Wasser, Abfiltriren des ausgeschiedenen Calciumcarbonats und Verdünnen des Filtrats auf 1 Liter. Zur Harnstoffbestimmung werden 10 ccm Harn in einen kleinen Kolben von 185 bis 200 ccm Inhalt gebracht, mit der Hypochloritlösung vollgefüllt, der Kolben zugestopft, die Abflufsröhre mit destillirtem Wasser gefüllt, langsam erwärmt und der sich entwickelnde Stickstoff in einem graduirten Cylinder über Wasser gesammelt und gewaschen. *Wt.*

A. G. Barbéra. Ein neues Quecksilberureometer [2]. — In der Abhandlung wird ein Apparat beschrieben, welcher bezweckt, die bei Einwirkung von Hypobromit auf Harn entwickelte Stickstoffgasmenge zu messen. *Ht.*

E. Salkowski. Ueber die Bestimmung der Harnsäure und der Xanthinkörper im Harn [3]. — Camerer hat einen neuen Begriff in die Harnchemie eingeführt; er bezeichnet mit *a-Harnsäure* die aus dem Stickstoffgehalt des Silberniederschlages berechnete Menge Harnsäure und mit *b-Harnsäure* die nach dem Silberverfahren von Ludwig ermittelte Menge Harnsäure. Die Menge der a-Harnsäure wurde immer beträchtlich höher, als die der b-Säure gefunden und die Differenz von Camerer auf die im Harn enthaltenen, durch ammoniakalische Silberlösung fällbaren

---

[1] C. r. Soc. de Biologie 1894, S. 457; Centralbl. f. Physiologie **8**, 434; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 818. — [2] Ann. chim. farm. **19**, 341—346. — [3] Centralbl. f. med. Wiss. **32**, 514—515.

Xanthinkörper bezogen. Letztere betragen danach 10,9 Proc. der Harnsäure, d. i. eine bei weitem gröfsere Menge, als man bisher annahm. Zur Bestimmung der Xanthinbasen und zu ihrer Trennung von der Harnsäure zersetzte Verfasser wie früher den aus 500 bis 1000 ccm Harn nach Fällung mit Magnesiamischung erhaltenen Silberniederschlag nach sorgfältigem Waschen ohne Zusatz von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff, dampfte das Filtrat zur Trockne und zog den Rückstand mit 2- bis 3 proc. Schwefelsäure aus, welche die Xanthinbasen löst und die Harnsäure ungelöst zurückläfst. Am nächsten Tage wurde die schwefelsaure Lösung filtrirt. Da es sich herausstellte, dafs die Xanthinkörper des Harns durch Salpetersäure leicht zerstört werden, so wurde die schwefelsaure Lösung direct mit Ammoniak und darauf mit Silbernitratlösung versetzt. Der Silbergehalt des hierdurch entstehenden, nicht unerheblichen Niederschlages wurde nach dem Veraschen des letzteren durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt. So ergab sich die Menge der durch Silberlösung fällbaren Xanthinbasen des Harns durchschnittlich zu 8 bis 10 Proc. vom Gewicht der Harnsäure. Die Xanthinbasen selbst bestehen ihrem Haupttheile nach *nicht* aus den genauer bekannten, sondern wahrscheinlich aus dem hypoxanthinähnlichen Xanthinkörper, welchen Verfasser früher schon beschrieben hat. *Kp.*

M. Krüger und C. Wulff. Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung der sogenannten Xanthinkörper im Harne [1]. — A. Kossel [2]) hatte die Körper Xanthin, Heteroxanthin, Theobromin, Theophyllin, Coffeïn und Guanin früher als „Xanthinbasen“ und die Körper Adenin, Methyladenin, Hypoxanthin und Dimethylhypoxanthin als „Sarkinbasen“ bezeichnet. Für diese Xanthinbasen älteren Sinnes und die Harnsäure schlagen nun A. Kossel und M. Krüger den Namen „*Alloxurkörper*“ und für die Basen allein den Namen „*Alloxurbasen*“ vor, im Hinblick darauf, dafs alle Harnstoffkörper älteren Sinnes, wie Harnsäure, einen Alloxan- und Harnstoffkern enthalten, wenn unter „Kern“ die Alloxan und Harnstoff charakterisirende Gruppirung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome verstanden wird. Die Bestimmung der sogenannten Xanthinkörper im Harne erfolgt nun in der Weise, dafs man in einem Theil des Harns den Stickstoffgehalt der Harnsäure plus Alloxurbasen durch Fällen mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit, in einem zweiten Theile den Harnsäure-Stickstoff allein nach Salkowski-Ludwig bestimmt und aus der Differenz der beiden

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 176—185. — [2]) Daselbst 18, 541.

Stickstoffgehalte den der Alloxurbasen findet. Die Ausführung der Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Alloxurkörper erfolgt in der Weise, dafs man 100 ccm des eiweifsfreien Harns in einem Becherglase von 200 ccm Inhalt zum Sieden erhitzt, zur siedenden Flüssigkeit 10 ccm Natriumbisulfitlösung und unmittelbar darauf 10 ccm der Kupfersulfatlösung hinzusetzt und nochmals zum Sieden erhitzt. Um den Kupferoxydulniederschlag besser zum Absitzen zu bringen, setzt man 5 ccm einer 10 proc. Baryumchloridlösung zu, filtrirt den Niederschlag nach achtstündigem Stehen ab, wäscht ihn fünfmal mit ausgekochtem, auf 60° abgekühltem Wasser aus, bringt ihn sammt dem Faltenfilter in einen Rundkolben von 150 ccm Inhalt und zerstört die organische Filtersubstanz durch einstündiges Erhitzen mit dem von J. W. Gunning [1]) empfohlenen Gemisch [15 ccm concentrirte Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat, dem man noch einige Krystalle (0,5) Kupfersulfat zusetzt]. Die weitere Verarbeitung der Schmelze nach der Zerstörung der Filtersubstanz geschieht in der üblichen Weise. Als Titrirflüssigkeit diente $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung, als Indicator Rosolsäure. In 19 Analysen von Harnen wurde das Verhältnifs von Harnsäure-Stickstoff zu Alloxurbasen-Stickstoff wie 3,82 zu 1 bestimmt. Nimmt man die vom Menschen täglich ausgeschiedene Harnsäuremenge zu 0,7 g, also den Harnsäure-Stickstoff zu 0,2333 g an, so würden in Form von Alloxurbasen 0,0481 g Stickstoff pro die ausgeschieden werden, und die absolute Menge an Alloxurbasen 0,1325 pro die betragen. Die Frage, inwieweit die Fällung der verschiedenen Alloxurbasen des Harnes durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit eine vollständige ist, lassen die Verfasser noch unentschieden. *Wt.*

G. Denigès. Ueber eine schnelle Bestimmung von Xanthoharnsäureverbindungen [2]). — Verfasser veröffentlichte eine *Methode zur schnellen Bestimmung von Xanthoharnsäureverbindungen.* Zu derselben braucht man vier Lösungen, eine 17 g Silbernitrat im Liter enthaltende $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung, eine mit 2 Proc. Ammoniak alkalisch gemachte 20 proc. Jodkaliumlösung, eine $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung und eine $^1/_{20}$-Normal-Ammoniakmagnesiasilberlösung, welche in folgender Weise hergestellt wird: Man bringt in eine Literflasche 150 g Chlorammonium und 100 g Chlormagnesium, füllt die Flasche etwa dreiviertel voll mit Ammoniak, erwärmt auf 25 bis 30°, füllt, wenn die Salze sich fast gelöst haben,

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 28, 138; JB. f. 1889, S. 2431. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 11, 226—230.

mit Ammoniak bis zur Marke auf, filtrirt und vermischt nach dem Abkühlen auf 15° ein bestimmtes Volumen des Filtrats mit dem gleichen Volumen $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Die Harnsäurebestimmung geschieht nun in der Weise, dafs man 100 ccm Harn mit 25 ccm der $^1/_{20}$-Normal-Ammoniakmagnesiasilberlösung versetzt, nach tüchtigem Umschütteln durch ein Faltenfilter filtrirt und 100 ccm des Filtrats, welche 80 ccm Harn entsprechen, mit 20 ccm der $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung versetzt, einige Tropfen der Jodkaliumlösung hinzugiebt und mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung austitrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung geben, mit 0,21 multiplicirt, die Menge der in 1 Liter Harn enthaltenen Xanthoharnsäureverbindungen in Gramm an. Man erhält mit dieser Methode ebenso genaue Resultate mit pathologischen, wie mit normalen Harnen. Ein Gehalt von Eiweifs im Harn z. B. beeinflufst die Bestimmung nicht. Nur die alkalische Jodverbindungen enthaltenden Harne bedürfen vorher einer sehr einfachen Behandlung. 100 ccm des jodhaltigen Harns werden mit 1 ccm Salpetersäure und 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt, zur Fällung des überschüssigen Silbers 5 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung hinzugegeben, das Volumen dann mit Wasser auf 200 ccm gebracht und filtrirt. Eine kleine, mit dem gleichen Volumen Ammoniak versetzte Menge des Filtrats darf mit Silbernitrat keine Fällung mehr geben. 100 ccm dieses Filtrats, welche also 50 ccm Harn entsprechen, werden dann, wie beim gewöhnlichen Harn angegeben, behandelt, und die schliefslich verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung anstatt mit 0,21 mit 0,42 multiplicirt, um die in 1 Liter Harn enthaltene Menge an Xanthoharnsäureverbindungen in Gramm zu finden. *Wt.*

P. Borissow. Zur Bestimmung des Cystins im Harn [1]). — Verfasser untersuchte die Verwerthbarkeit der von Brenzinger [2]) beschriebenen *Quecksilberverbindung des Cysteïns*, $2(C_3H_7NSO_2).3HgCl_2$, für die Abscheidung des im Cystinharn gelösten Cystins. Er fand, dafs, wenn man Cystin (0,2005 g) in verdünnter Salzsäure (10 ccm) löst, die mit Wasser (50 ccm) versetzte Lösung auf dem Wasserbade mit Zink behandelt und die filtrirte, durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung nach dem Erkalten mit gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid (2 g) und Natriumacetat (8 g) versetzt, der hierbei entstehende Niederschlag alles Cystin enthält, welches zu dem Versuche verwendet war. Man

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 19, 511—520. — [2]) Daselbst 16, 557; JB. f. 1892, S. 1710 ff.

kann also auf diesem Wege eine Bestimmung des Cystins in wässeriger Lösung ganz ohne Fehler machen, nur ist es zur Vermeidung von Fehlern erforderlich, dafs man nicht nur das Gewicht der Quecksilberverbindung, sondern auch ihren Schwefelgehalt bestimmt und letzteren für die Berechnung des im Niederschlag enthaltenen Cystins verwerthet. Verfasser fand den Schwefelgehalt der Quecksilberverbindung im Mittel zu 7,11 Proc. und stellte fest, dafs 0,767 g der Quecksilberverbindung annähernd 0,2 g Cystin entsprechen. Bei dem Versuche, das Cystin aus Cystinharn auf diesem Wege abzuscheiden, wurde der Cystinharn (500 ccm) mit verdünnter Salzsäure (20 ccm) und Zink auf dem Wasserbade behandelt, die vom Zink abfiltrirte Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid (10 g) und Natriumacetat (8 g) in concentrirten Lösungen vermischt und stehen gelassen. Es zeigte sich, dafs nicht alles Cystin in den Quecksilberniederschlag übergegangen war, und es gelang, das Cystin erst dann vollständig in den Niederschlag zu bringen, als das Filtrat von dem Quecksilberniederschlage bis auf ein kleines Volumen eingedunstet, aufs Neue mit Zink und Salzsäure behandelt und mit noch 10 g Quecksilberchlorid und 10 g Natriumacetat versetzt wurde. Wenn man auf diese Weise also auch alles vorhandene Cystin in den Niederschlag bringen kann, so ist es dabei doch sehr störend, dafs bei dem Fällen in essigsaurer Lösung auch andere Harnbestandtheile, unter anderen auch Harnstoff, durch das Quecksilberchlorid mitgefällt werden. Um aus diesen Fällungen nur reines Cystin zu erhalten, verfährt man am besten folgendermafsen: Die vereinigten beiden Quecksilberniederschläge werden unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet, der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol verrieben, die alkoholische Flüssigkeit nach längerem Stehen abfiltrirt und der Rückstand noch einige Male mit Alkohol extrahirt. War der Rückstand gut getrocknet und wurde zu seiner Extraction absoluter Alkohol verwendet, so lassen sich in der alkoholischen Lösung nur noch Spuren von Cystin mit Bleiacetat und Natronlauge nachweisen. Der nach der Extraction mit Alkohol hinterbliebene Rückstand wird in wenig Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, mit dem 10 fachen Volumen 96 proc. Alkohols vermischt, von dem entstandenen Niederschlage sofort abgegossen und filtrirt. Der Rückstand wird aufs Neue mit wenig Ammoniak und viel Alkohol behandelt, die vereinigten Filtrate eingedampft, der Rückstand in sehr wenig Ammoniak gelöst, mit der 10 fachen Menge Alkohol

versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Ammoniaks entsteht ein Niederschlag, welcher nach der Schwefelbestimmung 75 Proc. Cystin und 25 Proc. andere Substanzen enthält. Die Abscheidung des Cystins ist also keine vollständige, ein Theil desselben bleibt immer in Lösung. Verfasser fand in der Tagesmenge Cystinharn einen Gehalt von 0,994 g Cystin, und der Procentgehalt des im Harn gelösten Cystins betrug danach fast genau 0,05 Proc., welche Zahl mit den von Mester [1]) über die Löslichkeit des Cystins im Harn angegebenen Zahlen im Einklang steht. Ein einfacher Weg zur Abscheidung eines Theiles des im Harn gelösten Cystins, der sich aber nicht als quantitative Methode anwenden läfst, besteht darin, dafs der möglichst weit eingedampfte Harn mit ammoniakhaltigem Weingeist zweimal extrahirt wird, wobei das Cystin so gut wie völlig in die weingeistige Lösung übergeht. Dieselbe wird mit dem drei- bis vierfachen Volumen Aether versetzt und die hierbei entstehende syrupdicke Ausscheidung, in welcher ein erheblicher Theil des Cystins sich findet, nach dem Abgiefsen der Aether-Alkohol-Mischung, in Ammoniak gelöst. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich Cystin in undeutlichen Krystallen ab, aber man erhält bei diesem Verfahren, wie schon bemerkt, immer nur einen Theil des im Harn gelösten Cystins. Schliefslich untersuchte Verfasser im Hinblick darauf, dafs Baumann und v. Udránszky [2]) die Diamine bei Cystinurie in Harn und Fäces gefunden haben, auch die Fäces und fand, dafs in den aus denselben gewonnenen Diaminen beinahe ausschliefslich *Putrescin* und nur Spuren von *Cadaverin* vorhanden waren. *Wt.*

A. Clarency. Optische Verfahren zur Bestimmung des Albumins und der Harnsäure im Harn [3]). — Verfasser veröffentlichte folgende *Verfahren zur Bestimmung des Albumins und der Harnsäure im Harn auf optischem Wege*: Zur Bestimmung des Albumins filtrirt man 20 ccm Harn so lange, bis derselbe vollständig klar ist. Wird er durch das Filtriren nicht klar, setzt man ein wenig Silbernitratlösung ($^1/_2$ ccm einer Lösung 17 : 1000) hinzu und filtrirt so lange von Neuem, bis das Filtrat völlig klar geworden. Von dem so geklärten Harn bringt man 12 ccm in ein graduirtes Rohr, giebt 8 ccm einer Lösung von Trichloressigsäure von 12,5 : 100 hinzu, schüttelt das Röhrchen fünf- bis sechsmal

---

[1]) Beiträge zur Kenntnifs der Cystinurie 1887, Diss.; siehe auch Zeitschr. physiol. Chem. 14, 109; JB. f. 1889, S. 2180 f. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 13, 562; daselbst 15, 77; JB. f. 1889, S. 2179 f.; f. 1890, S. 2258. — [3]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 484—486.

und nach drei Minuten nochmals fünf- bis sechsmal um und bringt die Flüssigkeit dann in den Aglot'schen Apparat. Durch zahlreiche Versuche hat Verfasser nun festgestellt, dafs das Verhältnifs der im Harn vorhandenen Menge Albumin (Q) zu der Dicke der Flüssigkeit (D) ein sehr einfaches ist und sich durch die Gleichung $D \times Q = C$ ausdrücken läfst, indem die Constante $C = 8,2$ ist. Hat man nun z. B. in dem Aglot'schen Apparat festgestellt, dafs die Dicke der Flüssigkeit bis zur Auslöschung des Lichtes 14,5 mm beträgt, so ergiebt sich also der Gehalt des Harns an Albumin $Q = \frac{D}{C} = \frac{8,2}{14,5} = 0,56$ g im Liter. Für die *Bestimmung der Harnsäure im Harn* hat man eine Kupferhyposulfitlösung nöthig, welche man sich aus folgenden drei Lösungen jedesmal frisch bereiten mufs. Die Lösung A besteht aus 40 g Seignettesalz, 20 g Natriumhyposulfit und 250 ccm Wasser. Die Lösung B besteht aus 3,5 g Kupfersulfat und 250 ccm Wasser und die Lösung C ist ein Glucosesyrup von 36°. Zur Darstellung der Kupferhyposulfitlösung vermischt man nun 3 ccm der Lösung A mit 7 ccm der Lösung B und 10 ccm des Glucosesyrups von 36°. Der zu untersuchende Harn wird nun stark umgerührt, damit die in demselben enthaltenen Urate und die freie Harnsäure in der Schwebe gehalten werden, 25 ccm davon schnell in ein Becherglas gebracht, mit 0,3 g reinem, trockenem Natriumcarbonat versetzt und eine Viertelstunde im Wasserbade erhitzt, um die vorhandene Harnsäure und Urate in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit so lange, bis das Filtrat vollständig klar ist, bringt 20 ccm der klaren Harnlösung in ein Probirrohr, versetzt sie mit 10 ccm der Kupferhyposulfitlösung, läfst fünf Minuten stehen und bringt die Flüssigkeit dann in den Aglot'schen Apparat. Dividirt man nun die Constante 5,6, welche Verfasser hierfür festgestellt hat, durch die im Aglot'schen Apparat gefundene Zahl, so hat man gleich den Gehalt an Gramm Harnsäure im Liter. *Wt.*

E. Salkowski. Ueber den Nachweis des Peptons im Harn[1]. — Vom Harn werden 50 ccm mit 5 ccm versetzt, mit Phosphorwolframsäure gefällt und erwärmt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der bröckelig werdende Niederschlag mit Wasser zweimal abgespült, mit 8 ccm Wasser übergossen und 0,5 ccm Natronlauge (D 1,16) zugefügt, worauf sich die Masse mit tiefblauer Farbe

[1]) Centralbl. f. med. Wiss. 1894, S. 113—115; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 658.

löst. Man erwärmt die Lösung, bis sie eine graugelbe, trübe Beschaffenheit erlangt hat, bringt die Flüssigkeit in ein Probirglas, kühlt ab und setzt unter Schütteln tropfenweise verdünnte Kupferlösung hinzu. Bei Gegenwart von Pepton tritt lebhafte Rothfärbung ein. Stark mucin- und eiweifshaltige Harne müssen erst in üblicher Weise behandelt werden. Der Versuch läfst sich in fünf Minuten ausführen und steht der Hofmeister'schen Reaction kaum nach. Bei 0,015 Proc. Pepton fällt sie noch deutlich aus. *Ht.*

Harnsäuregruppe. — M. Krüger. Das Verhalten von Harnsäure, Adenin und Hypoxanthin zu Kupfersulfat und Natriumbisulfit resp. Natriumthiosulfat [1]). — Verfasser hatte schon früher [2]) gefunden, dafs ebenso wie Lösungen von *Adenin* und *Hypoxanthin*, so auch *Harnsäurelösungen* durch Kupfersulfat und Natriumbisulfit gefällt werden. Er fand nun, dafs die *Bestimmung der Harnsäure mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit* als quantitativ angesehen werden kann und mit der Harnsäurebestimmung nach der Salkowski-Ludwig'schen Methode gut übereinstimmende Resultate liefert. Zur Verwendung kam eine 13 proc. Kupfersulfatlösung und eine käufliche, concentrirte Natriumbisulfitlösung, welche 50 g Natriumbisulfit in 100 ccm enthielt. Zur Fällung von je 10 mg Harnsäure erwies sich je 1 ccm Kupfersulfat- und Natriumbisulfitlösung als ausreichend. Die Bestimmung der Harnsäure wurde in der Weise ausgeführt, dafs 0,1 bis 0,2 g Harnsäure in 250 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Natriumphosphat gelöst, die Lösung nach der Neutralisation mit Salzsäure mit der angegebenen Menge Kupfersulfat und Natriumbisulfit unter Zusatz von 5 ccm Baryumchloridlösung in der Siedehitze versetzt, nach zweistündigem Stehen der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Natriumsulfidlösung zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, die nach mehreren Stunden ausgeschiedene Harnsäure abfiltrirt, ausgewaschen und der Stickstoffgehalt derselben nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt wurde. Weiter fand Verfasser, dafs die Trennung der Harnsäure von Adenin und Hypoxanthin und die Trennung von Adenin und Hypoxanthin durch Kupfersulfat und Natriumthiosulfat gelingt, indem die Harnsäure davon nicht gefällt, Adenin davon noch in einer Verdünnung von 1 : 65 000, und Hypoxanthin davon zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme sofort gefällt wird. *Wt.*

John Gordon. Ein Beitrag zur Kenntnifs des Piperazins [3]). —

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 170—175. — [2]) Daselbst 18, 352; JB. f. 1893, S. 991. — [3]) British Med. J. 1894; Therapeut. Monatsh. 8, 360—361.

Die Versuche wurden angestellt, um die harnsäurelösende Kraft des *Piperazins* zu ermitteln. Im Körper wird Piperazin nicht vollständig oxydirt und ist im Harn noch nachweisbar. Hierzu setzt man dem Harn etwas concentrirte Sodalösung zu, filtrirt den beim Erwärmen sich bildenden flockigen Phosphatniederschlag ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und versetzt es mit Kaliumwismuthjodidlösung. Von dem sich bildenden und beim Erwärmen sich zusammenballenden Niederschlag wird wieder abfiltrirt und das Filtrat mit einem Glasstab heftig durchgerührt. Dann fallen purpurrothe Flocken der Piperazin-Wismuth-Verbindung aus. Das Lösungsvermögen des Piperazins für Harnsäure wurde mit demjenigen von Borax, Natriumcarbonat, Lithiumcitrat und Kaliumcitrat verglichen. Die Werthe fielen verschieden aus, je nachdem zur Lösung des Piperazins Wasser oder Urin verwendet wurde. Die Harnsäure wurde in Form von möglichst gleich geformten Stückchen von Harnsteinen dem Versuch unterworfen und vor und nach demselben genau gewogen. Bei der Untersuchung von verschieden concentrirten Piperazinlösungen ergab sich, dafs 1 proc. Lösungen in Urin bei Körpertemperatur (39°) einen grofsen Theil des angewandten Harnsteinstückes zu lösen vermögen, dafs stärkere Lösungen zwar auch eine stärkere Wirkung entfalten, jedoch nicht in dem erwarteten Mafse. Das Lösungsvermögen des Piperazins war unter denselben Verhältnissen ein ungleich gröfseres, als das der vier verglichenen Salze, und vor allem wandelte die Base den ungelöst gebliebenen Rückstand des Harnsteins in eine weiche, bröcklige oder breiartige Masse um, eine Fähigkeit, welche den genannten vier Salzen vollkommen abging. *Kp.*

R. Moscheles. Quantitative Untersuchung von Harnsteinen[1]). — Verfasser wies darauf hin, dafs ein *Harnstein* Urate, Phosphate und Oxalate zugleich enthalten kann, und dafs mitunter Harnsteine vorkommen, welche aus zwei Schichten bestehen, von denen die eine heller gefärbte Calciumphosphat als Hauptbestandtheil. die andere gelblich rothgefärbte Ammoniumurat oder freie Harnsäure enthält. In diesem Falle wird der Harnstein vorsichtig gespalten und jede der beiden Schichten gesondert untersucht. Bei der qualitativen Untersuchung prüft man zunächst auf Carbonate und verascht einen anderen Theil auf dem Platinblech, wobei ein gröfserer Rückstand meist auf Calciumphosphat hinweist. Zur Trennung der drei Bestandtheile ist das Lösen ver-

[1]) Centralbl. innere Med. 15, 617—618; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 301.

mittelst kochender Sodalösung demjenigen mit Salzsäure vorzuziehen. Die Trennung der Harnsäure von den beiden anderen Säuren geschieht vermittelst verdünnter Salzsäure. Der Nachweis der Säuren erfolgt dann in bekannter Weise. *Wt.*

William E. Kunze. Die quantitative Trennung und Bestimmung der Cacaoalkaloide [1]). — Verfasser kritisirt die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der „Alkaloide" im Cacao: Theobromin und Caffeïn. Die von Weigmann, Mulder, Wolfram, Legler, Trojanowski, Zipperer, Süfs, Diesing und Bell vorgeschlagenen Verfahren weichen alle mehr oder weniger von einander ab. Die Unsicherheit und Unzulänglichkeit der meisten dieser Methoden zeigt sich in den starken Abweichungen der dabei erhaltenen Resultate, welche für den Theobromingehalt im Cacao zwischen 0,235 und 5,64 Proc. schwanken. Die Methoden haben alle den gemeinsamen Fehler, dafs die beiden Alkaloide, Theobromin und Caffeïn nicht besonders bestimmt werden; theilweise wird der gesammte Alkaloidgehalt auf Theobromin gerechnet, theilweise auf die besonderen Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. des das Theobromin begleitenden Caffeïns nicht genügend Rücksicht genommen. Verfasser ist aber der Ansicht, dafs in seiner physiologischen Wirkung das Caffeïn nicht minder wichtig ist als das Theobromin, und dafs für die Bestimmung des Wirkungswerthes die Kenntnifs der relativen Mengenverhältnisse beider Alkaloide erstrebt werden müsse. Verfasser macht zunächst verschiedene Vorversuche. Es ergiebt sich, dafs bei der Extraction des Cacaofettes mittelst Petroläther auch das Caffeïn sich beträchtlich löst und spurenweise Theobromin mechanisch mitgerissen wird. Er findet ferner, dafs die beiden Alkaloide durch kaustische Alkalien leicht in Lösung gebracht und aus dieser Lösung die Basen durch Kohlensäure gefällt werden können. Das Verfahren eignet sich indessen nicht zur Bestimmung der Alkaloide, weil dabei theilweise das Fett verseift wird, eine vorherige Extraction des letzteren aber bei allen vom Verfasser untersuchten Lösungsmitteln sich nicht ohne gleichzeitiges Mitreifsen der Alkaloide bewerkstelligen liefs. Verfasser zieht daher den Extractionsmethoden die Fällungsmethoden vor. Zur Fällung wird Phosphorwolframsäure verwendet, welche zunächst beide Alkaloide gleichzeitig fällt. Ein Vorversuch ergab, wenn ein bekanntes Gewicht Theobromin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Phosphorwolframsäure gefällt, die Fällung mit

[1]) Analyst 19, 194—205; auch Zeitschr. anal. Chem. 33, 1—29.

Natronlauge oder Baryt und darauf mit Kohlensäure zersetzt und durch Aufnehmen in Chloroform u. s. w. gereinigt wurde, dafs die angewendete Alkaloidmenge quantitativ wieder gewonnen wurde. Ebenso wurde bei Zusatz eines Gemisches gleicher Theile Theobromin und Caffeïn zu Cacao mit bestimmtem Alkaloidgehalt die berechnete Menge an Alkaloiden nach obiger Methode nahezu quantitativ erhalten. Danach ergab sich folgende Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Theobromin und Caffeïn im Cacao: 10 g Cacao werden 20 Minuten mit 150 ccm 5 proc. Schwefelsäure gekocht, filtrirt, mit einem Ueberschufs von Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das Präcipitat wird mit Barytwasser versetzt, Kohlensäure bis zur völligen Fällung des Baryts eingeleitet, das Ganze zur Trockne gedampft, mit Chloroform am Rückflufskühler extrahirt, die Chloroformlösung abdestillirt, der Rückstand gewogen. Der Rückstand ist weifs, beinahe aschefrei und giebt die Murexidreaction. — Die Methode zur Trennung des Theobromins vom Caffeïn ergab sich aus der Ueberlegung, dafs das erstere ein durch Metalle ersetzbares H-Atom enthält, welches im Caffeïn durch Methyl ersetzt ist:

$$CO\begin{array}{l}\diagup N(CH_3).CH \\ \qquad\qquad\quad \colon \\ \qquad\qquad\quad C—N(CH_3)\diagdown \\ \qquad\qquad\quad \cdot \qquad\qquad\quad >CO \\ \diagdown NH— —C=====N\diagup\end{array} \qquad\qquad CO\begin{array}{l}\diagup N(CH_3).CH \\ \qquad\qquad\quad \colon \\ \qquad\qquad\quad C—N(CH_3)\diagdown \\ \qquad\qquad\quad \cdot \qquad\qquad\quad >CO \\ \diagdown N(CH_3).C=====N\diagup\end{array}\;.$$

Theobromin. Caffeïn.

Silbernitrat fällt daher die ammoniakalische Lösung des Theobromins; die Fällung ist in Ammoniak löslich und erscheint nach dem Verjagen des letzteren als mitunter krystallinischer Niederschlag, $C_7H_7N_4O_2Ag$, wieder. Caffeïn wird aus dieser Lösung nicht gefällt. Nachdem entsprechende Vorversuche befriedigend ausgefallen waren, erwies sich folgende Methode zur Trennung als praktisch: Die Lösung der Alkaloide in Ammoniak wird mit titrirter Silbernitratlösung gefällt und im Filtrat die überschüssige Silberlösung mit Ammoniumsulfocyanat unter Zusatz von Eisenammoniumsulfat als Indicator zurücktitrirt. Um die Alkaloide wieder zu gewinnen, wird einerseits das Theobrominsilber in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung neutralisirt und eingedampft, andererseits die zur Titration dienende Caffeïnlösung neutralisirt und eingedampft; die Trockenrückstände werden dann mit Chloroform extrahirt. — Verfasser glaubt auf diese Weise das Problem der Bestimmung der Cacaoalkaloide gelöst zu haben und hofft daraus auch auf einen Einflufs auf die technische Bewerthung und Bereitung des Cacaos. *Schr.*

Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Coffeïn[1]. — Die Redaction der Zeitschrift für analytische Chemie wahrt gegenüber W. E. Kunze[2]) die Prioritätsrechte von H. Brunner und H. Leins an der Methode zur *quantitativen Trennung von Theobromin und Coffeïn*, welche auf der Ausfällung des Theobromins als Theobrominsilber beruht. *Wt.*

H. Brunner. Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Coffeïn[3]). — Verfasser weist zur Wahrung seiner Prioritätsansprüche gegenüber W. E. Kunze[4]) darauf hin, dafs er im Verein mit H. Leins[5]) bereits im Jahre 1893 gezeigt habe, dafs die Trennung von *Theobromin* und *Caffeïn* sich mittelst der Silberverbindungen ermöglichen lasse. *Wt.*

A. Hilger und A. Eminger. Die quantitative Bestimmung des Theobromins im Cacaosamen und dessen Präparaten[6]). — Von dem zu untersuchenden, fein gepulverten Präparate werden 10 g 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 150 g Petroläther digerirt, die Petrolätherlösung von dem Rückstande abgehoben, der Rückstand getrocknet und 5 g desselben mit 3 bis 4 Proc. Schwefelsäure eine halbe bis dreiviertel Stunde am Rückflufskühler gekocht, bis das Cacaoroth sich gebildet. Das Product wird dann mit Baryumhydroxyd genau neutralisirt und mit reinem Quarzsand in einer Schale zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird im Soxhlet'schen Apparat mit 100 g Chloroform extrahirt, das Chloroform verdunstet, und der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Unter diesen Verhältnissen bleibt das *Theobromin* zurück und kann durch Aufnehmen in Wasser und Eindunsten der wässerigen Lösung quantitativ bestimmt werden. In die Tetrachlorkohlenstofflösung gehen Fette und Coffeïn, welche im Verdunstungsrückstande durch Wasser getrennt werden können. *Wt.*

J. Thiel. Ueber die quantitative Bestimmung von Theobromin in den Cacaopräparaten[7]). — Die Arbeit bildet lediglich ein Referat über die bisher eingeschlagenen Verfahren zur Bestimmung des *Theobromins*, ohne dafs dieselben einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. *Wt.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **33**, 346—347. — [2]) Siehe das vorangehende Referat. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. **32**, 126—127; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 932. — [4]) Siehe das vorvorige Referat. — [5]) JB. f. 1893, S. 2248. — [6]) Forschungsber. über Lebensm. **1**, 292; Ref.: Chem. Centr. **65**, II, 462. — [7]) Forschungsber. über Lebensm. **1**, 108—112; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 878.

Cyanverbindungen. — G. Gregor. Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Cyanwasserstoffes [1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers ist die *gewichtsanalytische Bestimmung der Blausäure in den officinellen Wässern* in der Weise vorzunehmen, dafs man in einer Stöpselflasche 50 ccm des Wassers mit 5 ccm Ammoniak, nach Umrühren *sofort* mit 25 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung (im Ueberschufs) und nach abermaligem Umrühren mit der entsprechenden Menge Salpetersäure, bis eben zur schwach sauren Reaction, versetzt. Die einzelnen Operationen sind rasch hinter einander ohne Zeitverlust auszuführen. Man verdünnt zweckmäfsig auf 200 bis 300 ccm mit destillirtem Wasser, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und bestimmt den Cyangehalt durch Wägung des metallischen Silbers. Was die titrimetrischen Methoden zur Bestimmung des Cyanwasserstoffs anlangt, so ergaben die Untersuchungen des Verfassers, dafs die Methode von Volhard die genaueste ist. Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, dafs man in einem $^1/_4$-Literkolben 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 5 ccm Ammoniak, 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung und der nöthigen Menge salpetrigsäurefreier Salpetersäure bis zur eben schwach sauren Reaction versetzt, und hierauf mit destillirtem Wasser bis zur Marke auffüllt. Nach kräftigem Durchschütteln und Absetzenlassen des Cyansilbers wird durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäfs abfiltrirt und 50 ccm des Filtrats werden auf Zusatz von einigen Tropfen Ferrisulfatlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodankaliumlösung zurücktitrirt. Selbstredend darf nicht der erste Tropfen der Rhodanidlösung die charakteristische Rothfärbung erzeugen, sonst ist zu wenig Silbernitratlösung zugesetzt und die Blausäure nicht vollständig ausgefällt worden; in diesem Falle mufs die ganze Operation mit einer gröfseren Menge Silbernitratlösung wiederholt werden. Die Gegenwart von Alkohol ist hierbei ohne jeden Einflufs auf die Endreaction, so dafs auch alkoholhaltige Blausäurelösungen, wie es z. B. das Bittermandelwasser nach dem deutschen Arzneibuche ist, anstandslos nach der Volhard'schen Methode titrirt werden können. *Wt.*

G. Denigès. Neue Methode zur Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure und von Kirschlorbeerwasser [2]). — Verfasser theilte folgende neue *Methode zur Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure*, besonders in *destillirtem Kirschlorbeerwasser*, mit: Man

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 33, 30—45. — [2]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 10—15.

versetzt 100 ccm des zu untersuchenden Kirschlorbeerwassers mit 10 ccm Ammoniak, giebt, wenn das Gemisch sich in Folge der Bildung von Hydrobenzamid trübt, 5 ccm Alkohol hinzu, damit es sich wieder klärt, fügt einige Tropfen einer Jodkaliumlösung oder einen Jodkaliumkrystall hinzu und titrirt die Lösung jetzt mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, bis bleibende Trübung eintritt. Jeder Cubikcentimeter Silbernitratlösung entspricht 0,0054 g Cyanwasserstoffsäure. Bedient man sich für die Titrirung einer Silbernitratlösung, welche 31,49 g im Liter enthält, so geben die verbrauchten Zehntel Cubikcentimeter den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure in 100 ccm in Milligrammen an. Hat man eine 10 proc. Cyanwasserstoffsäure zu bestimmen, so bringt man 5 ccm davon in einen etwa 250 ccm destillirtes Wasser und 10 ccm Ammoniak oder 5 ccm Seifenlauge enthaltenden 500 ccm-Mefskolben, füllt denselben dann bis zur Marke mit destillirtem Wasser und bestimmt in 100 ccm dieser Flüssigkeit den Gehalt an Cyanwasserstoffsäure, wie oben beim Kirschlorbeerwasser angegeben, wobei man das schon hinzugesetzte Ammoniak nicht in Rechnung zieht. Hat man es mit einer 2 proc., nach der Methode von Clarck (Weinsäure und Cyankalium) gewonnenen Cyanwasserstoffsäure zu thun, so bringt man 5 ccm in ein 100 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak enthaltendes Becherglas, giebt Jodkalium hinzu und titrirt mit Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung. Zur Bestimmung von Cyankalium nimmt man 1 g, löst dasselbe in 1 Liter Wasser, nimmt 100 ccm davon, versetzt sie mit 10 ccm Ammoniak und verfährt wie angegeben. Sollte ein Cyanid Sulfide enthalten, so löst man 1 g davon in 100 ccm Wasser und 25 ccm Ammoniak, giebt 10 ccm einer 10 proc. Zinksulfatlösung hinzu, füllt die Lösung mit destillirtem Wasser bis auf 500 ccm auf, läfst das Schwefelzink sich absetzen und nimmt von der oben stehenden, klaren Flüssigkeit für die Titrirung 100 ccm, ohne eine neue Menge Ammoniak noch hinzuzugeben. *Wt.*

C. Glücksmann. Ueber die Methoden der quantitativen Blausäurebestimmung in den officinellen Wässern [1]. — Verfasser kommt im Hinblick darauf, dafs die Blausäure in den officinellen Wässern nicht nur in Form von blausauren Salzen, sondern auch zum Theil in Form von Benzaldehydcyanid zugegen ist, welches durch Silbernitrat nicht gefällt wird, auf Grund seiner

[1] Pharm. Post 27, 184—186, 206—207, 217—219, 273—277, 401—403, 525—527; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 1100; 65, II, 116—117, 348—349, 672; 66, I, 134.

Versuche zu dem Schlufs, dafs der Theil der organischen Blausäureverbindung, welcher momentan von Ammoniak zersetzt wird und daher diesem gegenüber äufserst unbeständig ist, nach der Zersetzung gegenüber der weiteren zersetzenden Einwirkung des Ammoniaks relativ beständig ist, während der zweite Theil der organischen Blausäureverbindung unter dem Einflusse des Ammoniaks nur allmählich zersetzt wird, die frei gemachte Blausäure aber sehr schnell der Zersetzung anheim fällt. Die Gesammtmenge der Blausäure läfst sich nur fällen, wenn der Zusatz von Silbernitrat nach dem Zusatze von Ammoniak und vor dem Ansäuern mit Salpetersäure erfolgt. Die gröfste Menge von Cyansilber wird dann erhalten, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf die kleinste Dauer beschränkt. Erwärmen nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bietet keine nennenswerthen Vortheile, aufser dafs sich das gefällte Cyansilber besser zusammenballt und leichter auswaschen läfst. Das so erhaltene Cyansilber führt man am besten durch Glühen nach Rose in metallisches Silber über. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gesammt-Blausäuregehalts der officinellen Wässer erfolgt am besten derart, dafs 50 ccm des Wassers in einem ca. $^1/_2$ Liter fassenden Becherglase zunächst mit 5 ccm Ammoniak, nach raschem Umrühren mit 25 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (im Ueberschufs) und nach abermaligem Umrühren mit der entsprechenden Menge verdünnter Salpetersäure bis eben zur schwachsauren Reaction versetzt werden. Hierauf wird mit Wasser bis auf ca. $^1/_2$ Liter verdünnt, zur besseren Ausscheidung des Cyansilbers kräftig umgerührt, der Cyansilberniederschlag abfiltrirt und sammt dem Filter verbrannt. Das Gewicht des Silbers in Grammen, multiplicirt mit fünf, ergiebt direct den Promille-Gehalt an Blausäure. Für die titrimetrische Bestimmung nimmt man die doppelte Menge des zu analysirenden officinellen Wassers. Es werden 100 ccm desselben in einem $^1/_4$ Liter-Mafskolben mit 5 ccm 10 proc. Ammoniaks versetzt, nach sofortigem Umschütteln 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung hinzugegeben, abermals umgeschüttelt, hierauf rasch mit der nöthigen Menge salpetrigsäurefreier Salpetersäure schwach angesäuert und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Nach kräftigem Umschütteln und Absitzenlassen des Cyansilbers wird durch ein trockenes Filter filtrirt, und in 50 ccm des Filtrats das überschüssige Silber nach Zusatz von Ferrisulfat mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung austitrirt. Bei verbrauchten 2 ccm Rhodanammoniumlösung berechnet sich der Promille-Gehalt an Blausäure nach der Gleichung: Promille $= [10-a] \alpha\ 0{,}135$. Im

Weiteren bespricht Verfasser die Liebig'sche Methode zur Blausäurebestimmung. Liebig versetzt die blausäurehaltige Flüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction mit Kalilauge, setzt einige Tropfen Chlornatriumlösung zu und titrirt mit Silbernitratlösung bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung durch Chlorsilber. Nach diesem Verfahren läfst sich das meist helle und durchsichtige Kirschlorbeerwasser direct titriren, das in der Regel durch Oeltröpfchen milchig getrübte Bittermandelwasser mufs vorher mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser verdünnt werden. Liebig macht den Zusatz von Chlornatrium, weil sich Cyansilber schwieriger absetze, als Chlorsilber. Verfasser hält mit Feldhaus den Chlornatriumzusatz für überflüssig und hält es für zweckmäfsiger, die Endreaction in der Abscheidung von Cyansilber aus der löslichen Verbindung AgCN.KCN zu suchen. Liebig's Verfahren erfordert die völlige Klarheit des zu untersuchenden Wassers, trübes Bittermandelwasser erschwert die sichere Wahrnehmung der Endreaction sehr. Ueber die Ursache der spontanen Trübung des Bittermandelwassers sind die Ansichten getheilt. Feldhaus nimmt als Grund derselben das Auftreten von Cyanammonium an, weil auf Zusatz einer das Cyanammonium zerstörenden Säure die Trübung verschwindet. Pettenkofer beobachtete schon, dafs sich Bittermandelwasser bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure, selbst im Tageslicht, nicht trübe, und ähnlich wie Schwefelsäure wirken auch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Verfasser sieht die Gegenwart von freiem Ammoniak als die Ursache der Trübung an, da Zusatz von Ammoniak zu Bittermandelwasser die Trübung oft stark beschleunigt. Ammoniak wirkt auf Benzaldehyd resp. Benzaldehydcyanid zersetzend ein. Erst durch diese Annahme erscheint der Nutzen des Ansäuerns plausibel. Blofses Verdünnen mit Wasser, wie Liebig es vorschlägt, hebt die störende Einwirkung der Trübung beim Bittermandelwasser nicht auf, weit wirksamer sind geringe Mengen von Alkohol. Viel Alkohol stört freilich wieder die Schärfe der Endreaction. Selbst bei sehr trüben Wässern setze man daher kaum mehr als $^1/_2$ Vol. Alkohol zu. Weshalb Liebig sein Verfahren in stark alkalischer Lösung vornimmt, läfst sich nicht klar verstehen, da man ja nur alle Blausäure in neutrales Salz umzuwandeln braucht, was schon durch schwach alkalische Reaction vollständig erreicht wird. Verfasser schliefst aus seinen eigenen Versuchen, dafs der Procentgehalt an freiem Alkali wegen der Gegenwart von Aldehyd bei Titrirung der officinellen Wässer nach Liebig's Verfahren berücksichtigt werden

mufs. Es empfiehlt sich, die Lösung schwach alkalisch zu machen und genügend zu verdünnen, damit die Reduction des Silbersalzes vermieden wird. Weiter ist es nöthig, die Silberlösung nicht zu concentrirt zu verwenden, da sich der Cyansilber-Niederschlag sonst, namentlich gegen Ende der Titration, nur schwer löst. Verfasser schlägt danach folgende Ausführung der Liebig'schen Methode vor: 50 ccm des Wassers werden mit ca. 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge und ca. 100 ccm Wasser versetzt. Sollte die Lösung nicht ganz klar sein, so wird etwas Alkohol zugesetzt. Nur zu der völlig klaren Mischung ist unter stetem Umrühren bis zum Eintritt einer bleibenden Trübung $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zuzutropfen, und zwar titrire man auf schwarzem Untergrund. Der Promille-Gehalt an Blausäure berechnet sich dann nach der Gleichung: Promille $= 0{,}108\ \alpha\ c$, wo c die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bedeutet. Nach den Versuchen des Verfassers kann der in den Wässern vorkommende, natürliche Ammoniakgehalt kaum als eine nennenswerthe Fehlerquelle bei der Titration nach dem Liebig'schen Verfahren angesehen werden, besonders wenn das zu untersuchende Wasser vor der Titration entsprechend verdünnt ist. Vollständig eliminirt wird diese Fehlerquelle nach dem Verfahren von Denigès[1]), für welches Verfasser folgende Modification vorschlägt: 50 ccm des zu untersuchenden Wassers sind etwa mit dem gleichen Volum destillirten Wassers zu verdünnen und, falls die Mischung nicht ganz klar sein sollte, bis zur völligen Klarheit mit Alkohol zu versetzen. Die klare Flüssigkeit ist dann mit 0,2 g Jodkalium und 5 ccm Ammoniak zu versetzen und möglichst schnell unter Umrühren mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zu titriren. Das schnelle Titriren ist sehr wesentlich, weil sich sonst der zersetzende Einflufs des Ammoniaks geltend macht. Die auf der Titration von Quecksilberchlorid beruhende Methode von Hannag hat für die Pharmacie keine Bedeutung. *Wt.*

C. Glücksmann. Ueber die Verbindungsfähigkeit der Blausäure mit Benzaldehyd[2]). — Gegenüber Utescher[3]) beweist Verfasser durch Versuche, dafs Cyanwasserstoffsäure in 0,1 proc. Lösung sich mit Benzaldehyd nur noch äufserst langsam verbindet. *O. H.*

E. Utescher. Wie schnell bindet sich Benzaldehyd und Cyanwasserstoff in verdünnter Lösung?[4]). — Gegenüber C. Glücks-

[1]) Siehe das vorstehende Referat. — [2]) Pharm. Post 27, 389—392; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 663—664. — [3]) Vgl. das folgende Ref. — [4]) Pharm. Post 27, 417—421; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 675—676.

mann[1]) hält Verfasser daran fest, dafs sich Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure auch in verdünnter Lösung sehr schnell mit einander verbinden. Verfasser mischte Benzaldehyd mit Blausäurelösung und Alkohol in dem Verhältnifs, dafs die Mischung 0,2 Proc. Cyanwasserstoff und auf 1 Thl. des letzteren 6 Thle. Benzaldehyd enthielt. Nach 60 Stunden waren nur noch 0,0845 Proc., nach 5 Tagen 0,0245 Proc. und nach 10 Tagen 0,0137 Proc. freier Blausäure nachzuweisen. Als die ursprüngliche Mischung nur 0,1 Proc. Cyanwasserstoff enthielt, ging die Verbindung langsamer vor sich, blieb dann aber nicht wesentlich hinter der stärkeren Lösung zurück. Benzaldehydcyanhydrin wird durch verdünnte Kalilauge nicht völlig zersetzt. Kirschlorbeerwasser, das erst mit überschüssigem Ammoniak, dann mit Salpetersäure und $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt wurde, zeigte bei der Analyse nach Volhard einen um so niedrigeren Gehalt an Cyanwasserstoff, je mehr Zeit zwischen dem Zusatz von Salpetersäure und dem von Silbernitrat verflossen war. *O. H.*

C. Glücksmann. Ueber die Zerlegung des Benzaldehydcyanhydrins durch Alkalien[2]). — Benzaldehydcyanhydrin wird durch Alkalien nicht momentan zerlegt. Der von Utescher[3]) erbrachte Nachweis, dafs sich Benzaldehyd und Blausäure auch in sehr verdünnter Lösung allmählich binden, ist mehr präparativ als analytisch von Interesse; denn als Fehlerquelle bei der Blausäurebestimmung, wobei zuerst Alkali, dann Säure und schliefslich Silbernitrat zugegeben werden soll, kommt diese Verbindungsfähigkeit nicht in Betracht[4]). *O. H.*

J. Gondoin. Verfahren zur Bestimmung von Schwefelcyanwasserstoffsäure[5]). — Verfasser hat ein *Verfahren zur Bestimmung von Schwefelcyanwasserstoffsäure* veröffentlicht. Nach seinen Untersuchungen mufs die Flüssigkeit, deren Gehalt an Schwefelcyanwasserstoffsäure bestimmt werden soll, vollkommen klar sein und saure Reaction besitzen; sie darf aber keinenfalls freie Salpetersäure enthalten. Ist das der Fall, so mufs dieselbe erst mit Kali oder Natron neutralisirt werden. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so säuert man sie mit schwefliger Säure vom spec. Gew. 1,005 und von 2 Proc. Anhydrid-Gehalt an. Die mit schwefliger Säure angesäuerte Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volum schwefliger Säure und danach mit 10 proc. Kupfersulfatlösung ver-

---

[1]) Siehe vorstehendes Referat. — [2]) Pharm. Post 27, 573—574, 585—588; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 273—274. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Vgl. die vorvorstehenden Referate. — [5]) J. Pharm. Chim. [5] 30, 481—484.

setzt, wodurch sofort ein weiſser Niederschlag entsteht, während die darüberstehende Flüssigkeit grün wird. Man erhitzt die Flüssigkeit dann so lange auf 80°, bis dieselbe wieder blau wird. Bleibt die Flüssigkeit grün, muſs man noch schweflige Säure zusetzen und zum Kochen erhitzen, wobei man aber sich stets versichern muſs, daſs die Flüssigkeit ihren Geruch nach schwefliger Säure nicht verliert. Der entstandene Niederschlag, welcher vollkommen weiſs sein muſs, wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heiſsem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieser *Kupfersulfocyanat*niederschlag hat die Formel $(CNS)_2Cu_2$ und sein Molekulargewicht ist 243. Das Kupfersulfocyanat ist unlöslich in kaltem und heiſsem Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure, dagegen löslich in Ammoniak und Salpetersäure. Es ist sehr beständig und bietet somit alle Garantien für seine Verwendbarkeit zur Bestimmung der Schwefelcyanwasserstoffsäure. *Wt.*

Aromatische Reihe. Allgemeines. — F. W. Küster. Ueber die acidimetrische Bestimmung von Naphtalin, Acenaphten, α- und β-Naphtol und ähnlichen Substanzen, welche molekulare Pikrinsäureverbindungen liefern [1]). — Der Verfasser benutzt die Schwerlöslichkeit der Pikrinsäureverbindungen der genannten Substanzen, um letztere titrimetrisch zu bestimmen, indem eine Pikrinsäurelösung von bestimmtem Gehalt zur Verwendung kommt, die nach dem Abfiltriren des Pikrats mit Barytwasser zurücktitrirt wird (Indicator Phenolphtaleïn oder Lacmoïd). *Dd.*

Giovanni Rota. Neue Methode zur Untersuchung künstlicher Farbstoffe [2]). — Die Methode besteht in der Prüfung des Farbstoffes mit salzsaurer Zinnchlorürlösung. Ein Theil der Theerfarbstoffe wird durch das Reductionsmittel leicht angegriffen (Nitroso-, Nitro-, Azo-, Chinonimidfarbstoffe), während eine zweite Gruppe unter den gewählten Versuchsbedingungen unverändert bleibt (Triphenylmethangruppe, Phtaleïne, Anthrachinongruppe, Acridin-, Thiobenzenylfarbstoffe). Ein weiteres Eintheilungsprincip für beide Classen läſst sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Kali (Classe I), bezw. Kali (Classe II) gewinnen. Einige der reducirbaren Farbstoffe nehmen mit Eisenchlorid und Kali die ursprüngliche Färbung nicht wieder an (Nitroso-, Nitro- und Azofarbstoffe), während die übrigen oben angeführten sie leicht wieder regeneriren. In ähnlicher Weise gliedert sich die

[1]) Ber. 27, 1101—1105. — [2]) Separatabdr. v. Verf., Rom 1893, S. 1—18; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 356.

Classe II in die durch Alkali angreifbaren oder fällbaren Farbstoffe und die lediglich salzbildenden Phenolfarbstoffe (Phtaleïne, Aurine, Alizarinfarbstoffe). *Dd.*

Kohlenwasserstoffe. — W. A. Noyes und W. N. Blinks. Ueber die Bestimmung von Benzol im Leuchtgas [1]). — Mit genügender Genauigkeit läfst sich der Gehalt des Leuchtgases an flüssigen Kohlenwasserstoffen ermitteln, wenn man dem Gas dieselben in einer Bunte'schen Bürette durch Alkohol entzieht. Sorgt man dafür, dafs der Alkohol, von dem man zweckmäfsig 2 bis 3 ccm allmählich zugiebt, sich an der Gefäfswandung möglichst vertheilt, so nimmt er das Benzol u. s. w. sehr rasch auf, dessen Menge sich nach Herstellung des ursprünglichen Druckes aus dem zurückbleibenden Gasvolum direct ergiebt. *Dd.*

G. Lunge und H. von Keler. Untersuchung zweier Rohbenzole aus Koksofengasen [2]). — Die zur Untersuchung gelangten Proben von Koksofen-Rohbenzol, von denen Nr. I durch Absorptionsmittel, Nr. II durch Compression den Kokereigasen entzogen war, enthielten als Hauptbestandtheile:

	I.		II.	
Benzol	85,10	Gew.-Proc.	67,03	Gew.-Proc.
Toluol	11,63	"	15,61	"
Xylol	1,54	"	2,18	"
Höhere Homologe	0,69	"	6,41	"
Naphtalin	—	"	3,79	"

daneben geringe Mengen von Thiophenen, Phenolen, Theerbasen u. s. f. *Dd.*

G. Lunge. Zur Prüfung des „präparirten" Theers [3]). — Die technische Untersuchung des „präparirten" Theers, eines für verschiedene industrielle Zwecke aus Steinkohlentheerpech und Schwerölen hergestellten Materials, erstreckt sich nach Versuchen des Verfassers zweckmäfsig auf die Ermittelung des specifischen Gewichts, der Viscosität und der Menge der flüchtigen Antheile im Theer. Für letztere beiden Werthe empfiehlt es sich, die üblichen analytischen Methoden etwas zu modificiren: die Viscosität des Theeres wird am bequemsten gemessen an der Schnelligkeit des Einsinkens eines Senkkörpers von bestimmten Dimensionen; bei der Destillationsprobe wird die Destillation einer Theerprobe so lange fortgesetzt, bis ein „normales" mittelhartes Pech von bestimmter Consistenz als Rückstand hinterbleibt. Das

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 697—701. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 637—640. — [3]) Daselbst, S. 449—454.

Destillat stellt die „flüchtigen Antheile" des Theers dar und ist noch weiter durch Bestimmung des specifischen Gewichts u. s. f. zu charakterisiren. *Dd.*

Phenole. — A. Béhal und E. Choay. Qualitative Zusammensetzung der officinellen Kreosote des Buchenholzes und des Eichenholzes[1]). — Die Kreosote des Buchenholzes und des Eichenholzes sind in qualitativer Hinsicht identisch, sie sind sehr complicirte Gemische, aus denen folgende Verbindungen abgeschieden wurden: *Phenol*, *o-Kresol*, *m-Kresol*, *p-Kresol*, *o-Aethylphenol*, *m-Xylenol* (1, 3, 4), *m-Xylenol* (1, 3, 5), *Guajacol*, *Kreosol* und das *Aethylguajacol*, $C_2H_{5[1]}-C_6H_3(OH_{[4]}, OCH_{3[3]})$, welches unter 755 mm Druck bei 229 bis 230° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1,0959 hat. Aufserdem enthält das Kreosot kleine Mengen schwefelhaltiger Körper, wahrscheinlich *Thiophenole*, und einen vom Pittacal verschiedenen Körper, aus dem sich bei Einwirkung von Ammoniak und Luft eine Substanz bildet, die in Alkalien mit intensiv blauer Farbe löslich ist und durch Säuren roth gefärbt wird. Die beiden officinellen Kreosote destilliren zwischen 200 und 220°. *Se.*

A. Béhal und E. Choay. Quantitative Zusammensetzung der Kreosote des Buchenholzes und des Eichenholzes[2]). — Der zwischen 200 und 210° übergehende Antheil des *Buchenholzkreosots* enthält 39 Proc. Monophenole, 26,48 Proc. Guajacol, 32,14 Proc. Kreosol und Homologe desselben; in den zwischen 200 und 210° übergehenden Antheilen des *Eichenholzkreosots* wurden 55 Proc. Monophenole, 14 Proc. Guajacol, sowie 31 Proc. Kreosol und Homologe des Kreosols nachgewiesen. Das Buchenholzkreosot ist somit reicher an Guajacol und ärmer an Monophenolen, wie das Eichenholzkreosot; in Folge seines gröfseren Gehaltes an Monophenolen ist das Eichenholzkreosot specifisch leichter und ätzender, wie das Buchenholzkreosot. Das specifische Gewicht des Eichenholzkreosots (Fraction 200 bis 210°) ist 1,068 bei 15°. *Se.*

L. Kutusow. Ueber die Anwendung der Colorimetrie zur quantitativen Bestimmung der Pikrinsäure in ihren Verbindungen mit organischen Basen[3]). — Zur quantitativen Bestimmung der *Pikrinsäure* in *Pikraten (Cadaverinpikrat*, *Putrescinpikrat*, *Pyridinpikrat)* auf colorimetrischem Wege wurde die von Hoppe-

---

[1]) Compt. rend. 18, 1339—1342; J. Pharm. Chim. [5] 30, 97—106; Bull. soc. chim. [3] 11. 698—705. — [2]) Compt. rend. 119, 166—169; J. Pharm. Chim. [5] 30, 154—160; Bull. soc. chim. [3] 11, 939—944. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 20, 166—169.

Seyler beschriebene colorimetrische Doppelpipette mit Glaswürfel von Albrecht (Tübingen) benutzt und die Bestimmung in der Weise vorgenommen, dafs die Farbe der zu untersuchenden Substanz in einer Lösung von genau bekanntem Gehalt mit der Farbe einer Lösung von 1 Thl. *Trinitrophenol* in 10000 Thln. Wasser verglichen wurde. Auch mittelst des Hüfner'schen *Polarisationsspectrophotometers* läfst sich die Pikrinsäure in ihren Lösungen colorimetrisch bestimmen. Die Methode ist auch für stark verdünnte Lösungen anwendbar, die geringe Löslichkeit der *Ptomaïnpikrate* in Wasser reicht für diese Untersuchungen vollkommen aus. *Se.*

F. W. Küster. Zur jodometrischen Bestimmung von β-Naphtol[1]). — Bei der Nachprüfung des von Messinger und Vortmann[2]) angegebenen jodometrischen Verfahrens zur genauen Bestimmung des *β-Naphtols* in alkalischer Lösung wurde stets bedeutend mehr β-Naphtol gefunden, als angewendet worden war, da der Wirkungswerth von Jod gegen β-Naphtol ein veränderlicher, von Concentrationsverhältnissen abhängiger ist. Derselbe wird einestheils von der Concentration der Naphtollösung, anderentheils von der Menge des angewendeten Jods und der Natronlauge beeinflufst. Um die Einwirkung von Jod auf β-Naphtol für titrimetrische Zwecke verwerthbar zu machen, arbeitete Küster eine *Interpolationstabelle* aus, welche den Minderverbrauch an zum Zurücktitriren des überschüssigen Jods erforderlicher Thiosulfatlösung zu dem gefundenen β-Naphtol direct in Beziehung setzt. Es wurden jedesmal 100 ccm β-Naphtollösung, 0,6 ccm Natronlauge (3,6 fach normal) und 25 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung angewandt. Wegen dieser Tabelle mufs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es gelingt mittelst derselben, das β-Naphtol auch in sehr verdünnten Lösungen bis auf wenige Zehntelmilligramme sicher zu ermitteln. Die von Messinger und Vortmann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und vor dem Zurücktitriren des überschüssigen Jods vorgeschriebene Filtration wird bei der Bestimmung des β-Naphtols zweckmäfsig unterlassen; die Resultate fallen viel gleichmäfsiger aus, wenn nicht filtrirt wird. Am besten versetzt man das Einwirkungsproduct von Jod auf β-Naphtol nach dem Ansäuern direct mit $^1/_{20}$-Normal-Thiosulfatlösung in geringem Ueberschusse und mifst nach kurzem Stehen mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung zurück. *Se.*

G. Griggi. Ueber den Nachweis freier Benzoësäure im Benzo-

---

[1]) Ber. 27, 1905—1909. — [2]) JB. f. 1890, S. 2495 f.

naphtol [1]). — Das von Yvon und Berlioz durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Naphtol hergestellte *Benzonaphtol* scheint auch durch Mischen von Benzoësäure mit β-Naphtol gewonnen werden zu können. Etwaige freie Benzoësäure kann aus dem Benzonaphtol durch Ausziehen mit Alkohol isolirt werden, da sich Benzoësäure in Alkohol leicht, Benzonaphtol dagegen sehr wenig löst. Durch Benzoësäure kann Jod aus Jodiden bei Gegenwart von Jodaten abgeschieden werden: $KJO_3 + 5 KJ + 6 C_6H_5COOH = 6 C_6H_5COOK + 3 H_2O + 3 J_2$. Diese Reaction läfst sich zur quantitativen Bestimmung der Benzoësäure im unreinen Benzonaphtol benutzen. Das zu prüfende Benzonaphtol wird in 5 ccm Alkohol gelöst, diese Lösung zu einer Mischung von 0,415 g Jodkalium, 0,107 g jodsaurem Kalium und 5 ccm Alkohol gesetzt und geschüttelt. Dann werden 5 ccm Schwefelkohlenstoff zugesetzt, in dem sich das durch freie Benzoësäure abgeschiedene Jod mit violetter Farbe auflöst. *Se.*

Emil Nickel. Eine neue Farbenreaction des Iridols [2]). — Das von Tiemann [3]) dargestellte *Iridol*, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2OH$, giebt, ebenso wie das *Vanillin*, mit dem Millon'schen Reagens eine sehr schöne rothviolette Farbenreaction. Man verwendet am besten eine Lösung, die auf 40 Thle. Wasser 2 Thle. Quecksilberchlorid und 1 Thl. Natriumnitrit enthält, versetzt die wässerig-alkoholische Lösung des Iridols oder des Vanillins mit dem gleichen Volumen des Reagens und erwärmt bis zum Kochen. Nach einigen Minuten entwickelt sich eine schöne violette Farbe mit einem Stiche ins Bläuliche. *Se.*

Aromatische Säuren. — Rudolf Hefelmann. Ueber die Saccharine des Handels und deren Werthbestimmung [4]). — Zur Werthbestimmung von Handelssaccharin erhitze man 10 g mit 100 ccm Schwefelsäure von 57° Bé. drei Stunden durch Einhängen in ein lebhaft siedendes Wasserbad unter häufigem Umschwenken, bis eine verdünnte Probe nicht mehr süfs schmeckt. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, impft mit einem Krystall p-Sulfaminbenzoësäure und läfst zwölf Stunden, bei Anwesenheit geringer Mengen Parasäure zwei bis drei Tage stehen. Die Parasulfaminbenzoësäure wird gewogen. Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffes im Filtrat ergiebt den Gehalt an Sulfinid, die des Gesammtstickstoffes nach Arnold-Kjeldahl die Summe beider. Die

---

[1]) Boll. chim. farm. 1894, Nr. 16; Pharm. Zeitg. 39, 639—640; Ref: Chem. Centr. 65, II, 965. — [2]) Chemikerzeit. 18, 531. — [3]) JB. f. 1893. S. 1574. — [4]) Pharm. Centr.-H. 35, 105—109; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 658—660.

Bestimmung der Parasulfaminbenzoësäure ist bei Feststellung der Sulfinidzahl und des Gesammtstickstoffes unnöthig. Die Untersuchung von Heyden's und Fahlberg's Saccharin zeigte, dafs ersteres reiner war. *Mg.*

L. Barthe. Neues Verfahren zur Bestimmung der Salicylsäure und der Salicylate[1]). — Das von dem Verfasser ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung der *Salicylsäure* und der *Salicylate* (der Alkali- und Erdalkalisalze der Salicylsäure, deren Basen in Wasser lösliche Chloride geben) beruht darauf, dafs die Salze mit Salzsäure (2 ccm) auf dem Wasserbade bei 50 bis 60° zur Trockne gebracht werden und der Rückstand mit siedendem Wasser (40 bis 50 g) aufgenommen und mit Normal-Natronlauge (oder auch $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge) schliefslich bis zur eintretenden Neutralität titrirt wird. In der neutralisirten Flüssigkeit kann man auch noch die Base bestimmen, indem man dieselbe mit einem Tropfen Salpetersäure 1 : 10 ansäuert, zwei bis drei Tropfen einer concentrirten gelben Kaliumchromatlösung hinzugiebt und nun mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Diese Methode eignet sich ausgezeichnet zur Bestimmung der Salicylsäure in ihren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden und kann bei den letzteren auch zur Bestimmung ihrer Löslichkeit verwendet werden. Zur Bestimmung des Sauerstoffs in dem *Mangan-* und *Wismuthsalicylat* wird das Salicylat (0,5 g) verascht und der Rückstand zwei- bis dreimal mit einigen Ammoniumnitratkrystallen erhitzt, wodurch die vollständige Ueberführung in Oxyd gelingt. Zur Bestimmung der Salicylsäure in dem *Mangan-* und *Wismuthsalicylate* wird das Salicylat (1 g) mit Natriumcarbonat (4 g) und Wasser (25 g) längere Zeit gekocht, die Masse dann auf 100 ccm gebracht, und in 20 ccm der filtrirten Lösung nach dem Verdunsten mit Salzsäure im Ueberschufs bis zur Trockne die Salicylsäure, wie oben angegeben, bestimmt. Für das *Zink-* und *Bleisalicylat* kann dies Verfahren nicht angewendet werden. Zur Bestimmung des Quecksilbers in dem *Quecksilbersalicylat* verfährt man in der Weise, dafs man das Quecksilbersalicylat (0,336 g) in $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (20 ccm) löst, die Lösung mit reiner Salzsäure (4 bis 5 g) versetzt und bei einer 40 bis 45° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft. Der aus freier Salicylsäure und Quecksilberchlorid bestehende Rückstand wird in $^1/_5$-Normal-Jodkaliumlösung (40 ccm) gelöst und unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit

[1]) Bull. soc. chim. [3] 11, 516—522.

$^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titrirt. Nach erfolgter Rothfärbung säuert man mit einem Tropfen sehr verdünnter Salzsäure an und titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normal-Quecksilberchloridlösung, bis ein bleibender rother Niederschlag entsteht. Für die Bestimmung der Verbindungen der Salicylsäure mit den Alkaloiden liefert das schon früher vom Verfasser[1]) angegebene volumetrische Verfahren sehr genaue Resultate. Das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Säure und Base in den Metallsalicylaten kann auch zur Bestimmung der Benzoësäure und des Metalls bei den Alkalisalzen der Benzoësäure Anwendung finden. *Wt.*

K. P. Mc Elroy. Die Entdeckung der Salicylsäure in Nahrungs- und Genufsmitteln[2]). — Salicylsäure wird aus Nahrungsmitteln entweder durch Dampfdestillation oder Ausäthern abgeschieden. Ersteres Verfahren liefert klare Flüssigkeiten und in Folge dessen schärfere Reactionen, jedoch besonders in den ersten Fractionen nur geringe Antheile der vorhandenen Salicylsäure. Aus einer Lösung von 25 mg Säure in 250 ccm Wasser gingen mit je 25 ccm Destillat über Spur, Spur, 0,3, 0,4, 0,5, 0,8, 0,9, 2,2, 3,0 mg Salicylsäure. Versuche darüber, wie weit Malzfarbstoffe die Eisenreaction der Salicylsäure geben, ohne die entsprechende Wirkung auf Millon's Reagens, führten nicht zu zweifellosen Ergebnissen; Verfasser neigt anscheinend zu der Meinung, der Nachweis der Salicylsäure werde durch Farbmalz nicht beeinträchtigt. *Kw.*

L. Wolmann. Prüfung von Wismuthsalicylat und Vorschrift zur Bereitung desselben[3]). — Verfasser untersuchte 18 verschiedene Handelspräparate, welche er in 1. saure (neutrale) und 2. basische Wismuthsalicylate eintheilt. Letztere werden getrennt in a) Präparate mit nennenswerthem Gehalt an freier Salicylsäure, amorphe oder mit rhombischen Prismen und Nadelbüscheln vermischte Theilchen; Gehalt an Wismuthoxyd 63,58 bis 64,98 Proc. b) Präparate, sehr rein, mit minimalem Gehalt an freier Salicylsäure, mikroskopische, fein verästelte Nadeln, Wismuthoxydgehalt 54,68 bis 68,52 Proc. Des Verfassers Vorschrift zur Bereitung des Wismuthsalicylates empfiehlt, die Lösung von Wismuthnitrat (aus 25 Thln. Wismuth) in verdünnter Essigsäure mit Ammoniak zu fällen, den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser zu einem dünnen Brei zu verreiben und mit 13,8 Thln. Salicylsäure auf dem Wasserbad unter Umrühren zu erwärmen,

---

[1]) Compt. rend. 115, 1085; JB. f. 1892, S. 2584 f. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 198—203. — [3]) Apoth.-Zeitg. 9, 977—978; Ref.: Chem. Centr. 66, I, 351—352.

bis die Färbung gelbweifs geworden. Die colirte und ausgeprefste Verbindung wird unter 75° getrocknet. Dieselbe ist ein weifses, lockeres, geschmack- und geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver. Sie enthält wenigstens 64 Proc. Wismuthoxyd, nur ganz wenig freie Salicylsäure und ist frei von Salpetersäure. *O. H.*

L. Barthe. Bestimmung von Salol, Kresalol und salolhaltigen Verbandzeugen[1]). — Das vom Verfasser veröffentlichte *Verfahren zur Bestimmung* von *Salol* und *Kresalol* beruht auf ihrer Verseifung durch Alkali. Die Verseifung des Salols, des Salicylsäure-Phenyläthers, durch Alkali erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + KOH = C_6H_4(OH)COOK + C_6H_5OH$, und die des Kresalols, des Salicylsäure-Kresyläthers, nach der Gleichung: $C_6H_4(OH)COOC_6H_4CH_3 + KOH = C_6H_4(OH)COOK + C_7H_7OH$. Zur Bestimmung des Salols werden 0,214 g Salol ($^1/_{1000}$ Aeq.) mit 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Innerhalb dieser Zeit ist die Verseifung stets vollendet. Von der erkalteten Flüssigkeit werden 10 ccm mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und einigen Tropfen 2 proc. alkoholischen Stockrosenextracts als Indicator versetzt und das Gemisch mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zum Umschlag der rothen Farbe in Grün titrirt. Es wird genau 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge verbraucht, was in Wirklichkeit den in den zum Versuch verwendeten 10 ccm enthaltenen 0,0214 g Salol entspricht. Zur Bestimmung des Kresalols nimmt man 0,228 g Kresalol ($^1/_{1000}$ Aeq.) und verfährt sonst ganz wie beim Salol. Zur Bestimmung von salolhaltigem Verbandzeug (Gaze, Watte u. s. w.) erhitzt man 4 g von dem Verbandzeug mit 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge drei Stunden im Wasserbade, versetzt 25 ccm der erkalteten Flüssigkeit mit 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure und einigen Tropfen 2 proc. alkoholischen Stockrosenextracts und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zum Eintreten der Grünfärbung zurück. Sind hierbei n ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge gebraucht, so giebt die Zahl $n \times 0{,}0214 \times 100$ die Menge des in 100 g Verbandzeug enthaltenen Salols an. Phenolphtaleïn darf hier als Indicator keine Verwendung finden, da das entstehende Phenol resp. Kresol auf dasselbe einwirken, während der alkoholische Stockrosenextract von denselben nicht beeinflufst wird. *Wt.*

Ed. Donath und Rob. Strasser. Ueber die Bestimmung des Indigotins im Indigo[2]). — Die Verfasser pflichten von

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] 29, 489—491. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 11—13.

Georgievics (Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkte dargestellt, Leipzig und Wien, 1892) bei, dafs man nur durch das Probefärben und durch colorimetrische Prüfung die Intensität und Qualität der durch einen Indigo zu erreichenden Färbungen ermitteln kann. Wenn daher die Werthbestimmung eines Indigos auch nicht mit der Ermittelung seines Indigotingehaltes zusammenfällt, so ist doch für das Färbevermögen eines Indigos vor Allem sein Gehalt an Indigoblau mafsgebend. Verfasser besprechen kurz die verschiedenen vorgeschlagenen Methoden, die einmal auf einer *Oxydation* des Indigotins zu Isatin beruhen. Doch werden dabei zu hohe und abweichende Resultate erhalten. Auch die Küpenmethoden, die auf der *Reduction* des Indigoblaus und seiner nach der Regenerirung erfolgten Wägung beruhen, geben wenig übereinstimmende Resultate und sind überdies auch nicht einfach genug. Noch weniger empfehlenswerth sind die *Extractionsmethoden*, bei denen das Indigoblau durch ein flüchtiges Lösungsmittel extrahirt wird. Denn einmal ist das Indigotin in den bisher vorgeschlagenen Solventien nicht sehr löslich, andererseits sind die anderen Bestandtheile des Indigos darin nicht unlöslich. Die Methoden aber, bei denen die Begleiter des Indigotins durch Waschen mit Wasser, Säuren, Alkalien und Alkohol entfernt werden, und das Indigotin im Rückstande direct oder indirect bestimmt wird, leiden an technischen Schwierigkeiten, besonders beim Filtriren der indigoblauhaltigen Flüssigkeiten. Voeller[1]) empfiehlt nun, den Indigo mit Säure, Alkali, Alkohol und heifsem Wasser mittelst eines Gooch'schen Tiegels unter Zuhülfenahme einer Saugpumpe zu extrahiren und im Rückstand nach Kjeldahl den Stickstoff zu bestimmen, der, mit dem Factor 9,36 multiplicirt, die Menge des Indigoblaus angiebt.

Rh.

Ed. Donath und Rob. Strasser. Ueber die Bestimmung des Indigotins im Indigo[2]). — In Verfolg des Verfahrens von Voeller gingen Verfasser nun davon aus, statt im Rückstand den Stickstoff zu bestimmen, die schwefelsaure Indigolösung mittelst Chamäleon zu titriren, und prüften zunächst das Verhalten der Begleiter des Indigotins gegen Chamäleon. Zu diesem Zwecke stellten die Verfasser dieselben aus Bengalindigo im Wesentlichen nach den Angaben von Berzelius in möglichst reinem Zustande dar. Der *Indigoleim* wurde in der Wärme mittelst 3 proc. Schwefelsäure extrahirt, und die Flüssigkeit nach der Neutrali-

[1]) JB. f. 1891, S. 2515 f. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1894, S. 47—50.

sation mit Baryumcarbonat zur Trockne eingedampft; der gesammte Rückstand wurde, trotzdem er nicht ganz frei von fremden Bestandtheilen war, als Indigoleim angesehen. Zur Isolirung des *Indigobrauns* wurde der vom Leim befreite Indigo mit concentrirter Kalilauge erwärmt, filtrirt (eine höchst schwierige Operation), mit Essigsäure gefällt, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, eingedampft, mit Wasser aufgenommen, stehen gelassen, filtrirt und diese Operationen wiederholt, bis man eine schwarzbraune Lösung nahezu ohne jeden grünlichen Stich erhält, aus der man das Indigobraun hinreichend rein durch Fällen mit Essigsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen zuerst über Schwefelsäure und dann bei 105° im Luftstrom erhält. Zur Gewinnung des *Indigoroths* wurde die vom Indigobraun befreite alkalische Indigomasse mit sehr viel Wasser verdünnt, stehen gelassen, die überstehende, stark blaue Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand abermals mit Wasser aufgerührt, absitzen gelassen, mit etwas Essigsäure angesäuert, filtrirt, gewaschen, an der Luft getrocknet, mit 96 proc. Alkohol wiederholt ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der flüssige, mit Wasser versetzte Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos erschien, und der Aetherrückstand als Indigoroth angesehen. — Die Versuche ergaben nun, dafs Indigoleim und Indigoroth Chamäleon reduciren, und daher bei ihrer Gegenwart die Bestimmung von Indigotin zu hoch ausfällt, während Indigobraun die Resultate kaum beeinflufst. Es genügt daher bei der Bestimmung des Indigoblaus mittelst Permanganatlösung, den Indigo vorher vom Indigoleim und Indigoroth zu befreien. Verfasser verfahren nach folgender zuverlässigen Methode, die höchstens drei Stunden erfordert: 1 g des feinst zerriebenen Indigos wird mit dem vierfachen Volumen gut ausgeglühten Bimssteinsandes innig gemengt und in einem unten mit einer Asbestschicht versehenen Soxhlet-Szombathy'schen Extractionsapparat der Leim durch HCl-haltige Wasserdämpfe extrahirt. Man setzt nunmehr den Extractionsapparat auf einen Kolben, der ein Gemenge von 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether enthält, extrahirt am Rückflufskühler, bis die Flüssigkeit, die Anfangs intensiv braunroth gefärbt ist, farblos abläuft, trocknet das Extractionsrohr bei 100 bis 110°, verschliefst das Abflufsrohr des Extractionsapparates durch einen Asbestpfropfen, giefst so viel concentrirte Schwefelsäure in den Apparat, dafs dessen Inhalt gerade bedeckt ist, und hängt den Apparat mittelst Kupferdrähte in einen als Luftbad dienenden, unten geschlossenen kupfernen Cylinder, der von unten durch eine Gas-

flamme erhitzt wird. Nach $1^1/_2$- bis 2 stündigem Erhitzen auf 80° ist die Sulfonirung des Indigotins eine vollständige. Nach dem Erkalten entfernt man den Asbestpfropfen, gieſst von oben destillirtes Wasser hinein, läſst die Indigoschwefelsäurelösung in einen Literkolben flieſsen, kocht, wenn durch das Wasser der Inhalt des Apparates nicht vollständig von Indigoblauschwefelsäure befreit werden kann, denselben in einer Porcellanschale mit Wasser aus, füllt die im Literkolben vereinigten Flüssigkeiten nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und titrirt je 100 ccm der gut gemischten blauen Lösung nach Zusatz von 400 ccm Wasser mit Chamäleonlösung bis zum Verschwinden der grünen Färbung. Die Chamäleonlösung wird am besten auf reines Indigotin eingestellt, das man, etwa 1 g, um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, mit den gleichen Mengen Schwefelsäure u. s. w. behandelt; 1 ccm der von den Verfassern benutzten Permanganatlösung entsprach 0,0099139 g Indigotin. *Rh.*

Aldehyde. — L. Cuniasse und Sig. de Raczkowski. Neues Bestimmungsverfahren von Benzaldehyd in Kirschwasser [1]). — Benzaldehyd findet besonders bei der künstlichen Herstellung sogenannter Kirschwässer Verwendung. Die Verfasser benutzen zur Bestimmung desselben an Stelle des Verfahrens von Benedikt und Strache, welches auf der reducirenden Wirkung des Phenylhydrazins gegen Fehling'sche Lösung beruht, die directe Wägung des mit Fischer'schem Reagens erhaltenen Niederschlages von Benzylidenphenylhydrazin; diese in absolutem Alkohol leicht lösliche Verbindung ist praktisch unlöslich in Branntwein von 25 Proc. Die im Kirschwasser vorkommenden Furfurolmengen können meist vernachlässigt, nöthigenfalls auch nach dem Ergebniſs der colorimetrischen Bestimmung mit essigsaurem Anilin in Rechnung gebracht werden. Zur Bestimmung werden 3 bis 4 ccm des aus 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. krystallisirtem Natriumacetat und 20 Thln. Wasser bereiteten Reagens zu 200 ccm des entsprechend vorbehandelten Branntweins und 200 ccm Wasser gesetzt, der Niederschlag mit Wasser unter geringem Alkoholzusatz ausgewaschen, in absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung im luftverdünnten Raume verdunstet. Das Gewicht des Rückstandes ergiebt nach Multiplication mit 0,540 die vorhandene Menge Benzaldehyd. Das Fischer'sche Reagens kann etwa zwei bis drei Tage nach der Bereitung noch benutzt werden. *Kw.*

[1]) Monit. scientif. 44, II, 915—916.

Chinone. — A. G. Perkin. Eine schnelle Methode zur Bestimmung der Nuance von Alizarinpasten[1]). — Alizarinpasten lösen sich mit charakteristischer Farbe in Alkali, aber diese Nuancen lassen sich zur Beurtheilung nicht verwenden, da sie zu unbeständig sind. Anders bei Anwendung von Kaliumcarbonat. Die so erhaltenen Lösungen ändern ihre Farbe beim Stehen nur wenig, und man kann daher durch Vergleich mit den Lösungen von Pasten bekannter Zusammensetzung sich schnell ein vorläufiges Urtheil über die vorliegende Paste verschaffen und so die Anzahl der zur genaueren Bestimmung nöthigen Ausfärbungen wesentlich beschränken. Da die Normallösungen selbst gegen Kaliumcarbonat nicht ganz beständig sind, mufs letzteres erst kurz vor der Probe zugesetzt werden. Die Methode hat sich in der Praxis vielfach bewährt. *Mg.*

C. Liebermann und P. Michaelis. Analysen alizaringefärbter Baumwollstoffe [I. Theil[2]).] — Die ausgeführten Analysen beziehen sich auf je 2000 qcm von mit Alizarinfarbstoffen technisch gefärbten Kattunen, und zwar wurden von Türkischroth zwei Proben untersucht, von denen die eine (A) mit alkalischem Thonerdemordant[3]), die andere (B) mit saurem Mordant (Alaunlösung, Calciumacetat und Zinnacetat) in einem Bade ausgefärbt wurden, das aus Alizarin, Anthra- und Flavopurpurin im Verhältnifs von 4:4:5 als Calciumverbindungen bestand. Zur Ausführung der Analyse wird der Stoff mit Aether extrahirt, und der Rückstand als ungebundene Oelsäure in Rechnung gestellt. Dann wird der Stoff zunächst mit starker Salzsäure (1,12) und dann mit Alkohol behandelt, die gesammelten Auszüge werden verdampft und mit angesäuertem Wasser aufgenommen. Der wässerige Auszug enthält die Oxyde der Beizen, der Rückstand die salzartig gebundene Oelsäure und den Farbstoff. Extraction mit Schwefelkohlenstoff giebt dann erstere und reinen Farbstoff. Folgende Resultate (siehe umstehende Tabelle) wurden erhalten (in Moleküle auf 10 Mol. Farbstoff umgerechnet). — Es ergiebt sich zunächst aus diesen Analysen, dafs die Aufstellung einer Formel für Türkischroth zur Zeit nicht möglich ist; ferner zeigen die Resultate von A und B, dafs ganz gleich aussehende Färbungen von Türkischroth gänzlich verschieden zusammengesetzt sein können. Die Resultate mit Hellviolett zeigen, dafs man, um theoretisch richtige Resultate zu erhalten, nur Ausfärbungen anwenden soll, welche die gröfst-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 13, 496. — [2]) Ber. 27, 3009—3019. — [3]) Bull. soc. ind. de Mulhouse 1884, S. 959.

mögliche Menge Farbstoff auf die Beize aufgenommen haben. Bei Türkischroth wurde auf 1 qm Zeug etwa 2 bis 2,3 g Farbstoff und 1,2 bis 1,6 g Metalloxyde gefunden.

	Türkischroth		Hell-violett	Dunkel-violett	Bordeaux
	A	B			
Ungebundene Oelsäure	3,6	6,9	—	—	—
Gebundene Oelsäure	7,3	7	—	—	—
Farbstoff	10	10	10	10	10
Fe_2O_3	—	—	3,2	4	0,4[1]
CaO	12,6	11,6	34	5,3	4
Al_2O_3	10,2	8	—	—	—
SnO_2	1,8	2,3	—	—	—
Cr_2O_3	—	—	—	—	14,7

Mg.

Aetherische Oele. Kautschuk. — Schimmel u. Co. Beiträge zur quantitativen Bestimmung einiger Bestandtheile der ätherischen Oele[2]). — I. *Esterbestimmung.* Viele ätherische Oele enthalten Ester von Alkoholen der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$ einerseits und Säuren der Fettreihe, besonders Essigsäure, andererseits. Die Ester sind häufig die Träger des charakteristischen Duftes und ihre quantitative Bestimmung daher für die Beurtheilung der Oele von hoher Wichtigkeit. Die Bestimmung geschieht durch quantitative Verseifung mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge. Wenn Aldehyde vorhanden sind, wie z. B. Zimmtaldehyd im Cassiaöl, so müssen dieselben vorher entfernt werden; etwa vorhandene Säuren werden nach Zusatz von Phenolphtaleïn zum Oel mit der Lauge titrirt. Dann wird mit der überschüssig zugesetzten Lauge eine bis zwei Stunden lang unter Rückflufskühlung gekocht und nach dem Verdünnen mit Wasser das freie Alkali mit halbnormaler Schwefelsäure zurücktitrirt. Aus dem Resultat leitet man die *Verseifungszahl* ab, d. h. die von 1 g Oel verbrauchten Milligramm Kaliumhydroxyd. Bei gleichzeitiger Beobachtung der physikalischen Eigenschaften der Oele, namentlich des specifischen Gewichtes, sind die üblichen Verfälschungen mit Terpentinöl, Alkohol, Spiköl, Cedernöl, Pomeranzen- und Citronenöl u. s. w. leicht zu entdecken. Bei Verfälschung mit fetten Oelen ist der Verdunstungsrückstand bei 100° zu bestimmen. *Bergamottöle* enthalten zwischen 34 und

[1]) $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. — [2]) Aus dem Herbstbericht der Firma Schimmel u. Co. in Pharm. Zeitg. 39, 735; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 899.

43 Proc. Ester, *Lavendelöle* zwischen 30 und 45 Proc. — II. *Bestimmung der Alkohole.* Es handelt sich hauptsächlich um Alkohole der Formeln $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Durch 1- bis 1½ stündiges Erwärmen des Oeles mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führt man die Alkohole in Essigsäureester über; dann zerstört man das unverbrauchte Anhydrid durch Digeriren mit Wasser und wäscht das Oel im Schütteltrichter bis zu neutraler Reaction. Hierauf wird es mit calcinirtem Natriumsulfat getrocknet und 1 bis 2 g davon der oben beschriebenen quantitativen Verseifung unterworfen. Spiköl und Rosmarinöl, auch sonst sehr ähnlich, enthalten beide nur Spuren von Estern, dagegen *Spiköl* mindestens 30 bis 40 Proc. Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$, Linalol, Borneol, Terpineol; *Rosmarinöl* aber nur 13 bis 15 Proc., meistens Borneol. *O. H.*

Wr. J. Klimont. Zur technischen Analyse der ätherischen Oele[1]. — Die Fähigkeit der Terpene, Brom zu addiren, wurde vom Verfasser zur quantitativen Analyse jener Körper benutzt. Da technische Analysen und insbesondere quantitative Analysen lediglich vergleichbare Daten liefern sollen, so sah man davon ab, molekulare Mengen Brom addiren zu lassen und anstatt mit genau gestellter Bromlösung zu arbeiten, wählte man eine auf das leicht rein herzustellende Terebenthen eingestellte Bromlösung. Die Methode ist folgende: Man läfst eine Lösung von Brom in Chloroform zu der Lösung des zu untersuchenden ätherischen Oeles in Chloroform zulaufen, bis nach längerem Stehen keine Entfärbung mehr eintritt. Ebenso titrirt man mit derselben Brom-Chloroformlösung das Terebenthen. Hierauf berechnet man sowohl die Anzahl Gramme Terebenthen als auch die des ätherischen Oeles, welche durch 1 ccm entfärbt werden. Durch Vergleich der beiden Zahlen erhält man die „*Terebenthenzahl*" des betr. Oeles. *Bru.*

W. Lenz. Zur Verwendung der mikrochemischen Reagentien in der analytischen Chemie[2]. — Das eigenthümliche Lösungsvermögen von salicylsaurem Natrium für verschiedene ätherische Oele leitete den Verfasser auf den Gedanken, dasselbe bei der analytischen Bestimmung der ätherischen Oele, speciell der des Nelkenöles zu verwenden. Bei der letzteren Bestimmung verfuhr der Verfasser folgendermafsen: 10 bis 20 g Nelkenpulver wurden in einer 200 ccm fassenden Retorte mit fast senkrecht nach unten

[1] Chemikerzeit. 18, 641—642, 672—673. — [2] Zeitschr. anal. Chem. 33, 193—200.

gebogenem Halse mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit Wasserdampf destillirt. Das Umherschleudern der Nelkentheilchen verhindert eine Zugabe von 10 ccm reinen Olivenöles. Das Destillat wurde mit Chlornatrium ausgesalzen und mit reinem Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium drei bis vier Tage lang entwässert und der Aether im tarirten Kolben bei 30° verdunstet, zuletzt unter Durchleiten von trockener Luft, bis das Gewicht constant blieb. Wurde nun zum Anrühren des Nelkenpulvers statt Wasser eine Lösung von neutralem salicylsauren Natrium gebraucht und darauf mit Dampf destillirt, so zeigte sich, dafs bei dieser Methode fast 2 Proc. mehr Oel und über 2 Proc. mehr Eugenol gewonnen wurden. Die so erhaltenen Zahlen stimmen mit der Ausbeute der Fabrikbetriebe überein. Um zu prüfen, ob die Löslichkeit des ätherischen Oeles in der Salicylatflüssigkeit es ist, die die Mehrausbeute an Oel bedingt, wurde Muskatblüthenöl, das in einer Lösung von salicylsaurem Natrium schwer löslich ist, in derselben Weise analysirt. Auch hier erhielt man höhere Analysenzahlen. Das Natriumsalicylat läfst sich nicht durch andere Salze, z. B. Kaliumacetat oder Chlorcalcium, ersetzen. Es ist also nicht das Lösungsvermögen des salicylsauren Natriums für ätherische Oele, das die Mehrausbeute an Oel bedingt, sondern die eigenthümlich lösende Wirkung jenes Salzes auf das das ätherische Oel umschliefsende Gewebe. *Bru.*

Parker C. Mc Ilhiney. Analyse der Lacke[1]. — Der Verfasser berichtigt zunächst einige Irrthümer früherer Autoren und bringt sodann eine Bestimmung von Terpentinöl in Lacken, die folgendermafsen ausgeführt wird. Man wägt 25 g Lack in einem 400 ccm fassenden Kolben, giebt ein Stückchen granulirtes Zinn und dann 10 ccm Wasser hinzu. Darauf wird der Kolbeninhalt destillirt und das Destillat in einem Scheidetrichter aufgefangen. Sind 90 bis 95 ccm übergegangen, so ist alles Terpentin überdestillirt. Nach dem Absitzen läfst man das Wasser ab und wägt das Terpentinöl. Als Correctur für das im Wasser suspendirte Terpentinöl zählt man 0,3 g hinzu. Die Bestimmung liefert gut stimmende Zahlen. Sodann macht der Verfasser darauf aufmerksam, dafs es nicht angängig ist, die für Fettanalysen gebräuchlichen Methoden auf Harze, Harzfirnisse und Lack zu übertragen. So geht beispielsweise beim Kochen von Leinöl mit Colophonium die Säurezahl auf ein Viertel der ursprünglichen zurück. *Bru.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 344—352.

C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Lent. Untersuchung von Kautschukgegenständen [1]). — Nach Ansicht der Verfasser ist die bisher übliche Qualitätsbeurtheilung des Kautschuks nach dem specifischen Gewicht werthlos. Man kann nur sagen, dafs auf Wasser schwimmender Kautschuk frei von mineralischen Beimengungen ist. Besser schon ist eine von der englischen Marine benutzte Methode, nämlich das Verhalten des Kautschuks der Hitze gegenüber. Während zweier Stunden auf 135° erhitzt, dürfen gute Kautschuksorten ihre Eigenschaften nicht merkbar einbüfsen. Die Gewichtsabnahme darf höchstens 2 Proc. betragen. Ebenfalls mufs guter Kautschuk Erhitzen auf 170° mit Wasser im Rohr vertragen. Einen Fortschritt in der Untersuchung stellen die Arbeiten von Henriques dar. Er fand, dafs das bei der Analyse der Fette öfters angewendete alkoholische Natron auch im Stande ist, die Kautschuksurrogate, speciell die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf fette Oele gewonnenen zu verseifen, während reiner Kautschuk fast gar nicht angegriffen wird. Wenigstens soll ein guter Kautschuk nur wenige Procente von harzigen Producten enthalten, die in alkoholischem Natron löslich sind. Aufser den erwähnten Methoden haben Verfasser noch Aschebestimmungen ausgeführt und zwar einfach durch vorsichtiges und langsames Abbrennen und Erhitzen im Porcellantiegel. Bei 60 untersuchten Proben schwankte der Aschegehalt zwischen 0 und 71 Proc., die Löslichkeit in 6 proc. alkoholischem Natron (auf aschefreien Kautschuk berechnet) zwischen 3 und 58 Proc. Die Surrogate enthaltenden Kautschuksorten schmelzen und zersetzen sich bei der nassen Wärmeprobe unter Dunkelfärben und Verbreiten eines widerwärtigen Geruches nach organischen Schwefelverbindungen. *Bru.*

C. A. Lobry de Bruyn. Ueber die an Kautschukgegenstände zu stellenden Forderungen [2]). — In Anschlufs an seine Untersuchungen von Kautschukgegenständen [3]) stellt der Verfasser folgende Forderungen: 1. *Bei der Extractivprobe mit 6 proc. alkoholischem Natron* darf der Verlust höchstens 8 Proc. betragen (bezogen auf aschefreien Kautschuk). In dem alkoholischen Extract dürfen nur Schwefel und Kautschukharze anwesend sein. 2. *Bei der trockenen Wärmeprobe* (135°) soll der abgekühlte Kautschuk seine Eigenschaften ganz behalten. Der Gewichtsverlust darf höchstens 1,5 Proc. des Gewichts an aschenfreiem

[1]) Chemikerzeit. 18, 309—312. — [2]) Daselbst, S. 329—330. — [3]) Siehe vorstehendes Referat.

Kautschuk sein. 3. *Nach der nassen Wärmeprobe* soll der Kautschuk seine Eigenschaften behalten. 4. *Die Art der zu fordernden Asche* hängt von dem Verwendungszweck des Kautschuks ab. Für die meisten Gegenstände ist Zinkweiſs zu empfehlen. Gegenstände, die mit Säuren in Berührung kommen, sollen nur solche Bestandtheile enthalten, die von Säuren nicht angegriffen werden, wie Baryumsulfat oder Bleisulfat. Für rothen Kautschuk wird eine Vulcanisation mit Schwefelantimon gefordert. Der Aschengehalt kann innerhalb groſser Grenzen schwanken, ohne daſs die Elasticität beeinfluſst wird. Ob ein Maximalschwefelgehalt und event. welcher gefordert werden muſs, läſst Verfasser dahingestellt. Ueberhaupt sollen die gegebenen Forderungen als vorläufiger Versuch betrachtet werden. *Bru.*

C. A. Lobry de Bruyn. Zur Untersuchung von Kautschukgegenständen[1]). — Nach dem Erscheinen der vom Verfasser theilweise mit van Lent[2]) gemeinsam publicirten Abhandlungen sind Arbeiten von C. O. Weber[3]) erschienen, die zu folgenden Bemerkungen Veranlassung geben. 1. *Erhitzen der Kautschukwaaren auf 135° während zwei Stunden.* Henriques meint, daſs bei so hoher Temperatur überschüssiger Schwefel leicht sublimirt, Verfasser dagegen constatirt, daſs reiner Schwefel bei dieser Temperatur nach zweistündigem Erhitzen nur 0,6 bis 1,3 Proc. verliert. Ein groſser Ueberschuſs an Schwefel muſs jedoch als nachtheilig betrachtet werden. Guter Kautschuk nimmt bei dieser trockenen Wärmeprobe nur sehr wenig an Gewicht ab. 2. *Extractprobe* (nach Henriques). Henriques führt diese Probe so aus, daſs er nach dem Erhitzen mit alkoholischem Natron den Alkohol abdestillirt, ohne ihn, wie Verfasser und van Lent es thun, von dem ausgezogenen Kautschuk zu trennen. Durch die Arbeitsweise des Verfassers ist eine nachherige Einwirkung der von Alkohol befreiten, wässerigen Lauge auf die Aschebestandtheile des Kautschuks ausgeschlossen; ferner findet man den Gehalt an harzartigen Bestandtheilen viel gröſser und also genauer. 3. *Natur der Kautschukharze und des Kautschuks.* Die Kautschukharze sind vielleicht schon in reiner Kautschukmilch enthalten, vielleicht sind es wirkliche Harze, die also durch zu weit gehende Einschnitte in die Bäume aus den eigentlichen Harzcanälen gelaufen sind, möglicherweise sind es auch Oxydationsproducte des eigentlichen Kautschuks. Die Menge der Harze zeigt groſse

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1566, 1618. — [2]) Siehe die beiden vorstehenden Referate. — [3]) Vgl. die folgenden Referate.

Differenzen. Guter Kautschuk hat nur wenig Harz. Der Umstand, dafs die Kautschuk liefernden Bäume zu drei verschiedenen Pflanzenfamilien gehören, machte es wahrscheinlich, dafs die Kautschukkohlenwasserstoffe nicht ganz gleich sind. Das abweichende Verhalten gleich guter Sorten verschiedener Herkunft gegen Luftoxydation, Druck u. s. w. liefse sich hierdurch erklären. Weber und Chapel sprechen von einer Uebertragung der Oxydation. Hieran anschliefsend wirft Verfasser die Frage auf, ob vielleicht Bacterien hier mitwirken und den Zerfall veranlassen. 4. *Die Abhandlung* Weber's[1]) brachte die Mittheilung, dafs die *Anwesenheit von Factis* im Kautschuk nicht immer schädlich sei, und will daher die Forderung des Verfassers: *Gehalt an Factis, angezeigt durch einen Gewichtsverlust bei der Extractprobe von mehr als 8 Proc., ist zu untersagen*, zurückweisen. Da jedoch nur gute Qualität von Factis unschädlich ist und man guten vom schlechten Factis bei der Analyse nicht zu unterscheiden vermag, glaubt Verfasser seine Forderung von höchstens 8 Proc. Gewichtsverlust erhalten zu müssen. *Bru.*

Rob. Henriques. Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschuk. III[2]). — Die früher mitgetheilten analytischen Methoden zur quantitativen Trennung des Kautschuks von fetten Oelen und Oelsurrogaten (Factis) ist inzwischen auf seine Richtigkeit an Mischungen von bekanntem Gehalt geprüft worden. Fehler, die dadurch entstehen, dafs Kautschuk beim Behandeln mit alkoholischem Natron nicht unbedeutende Mengen von Alkali aufnimmt, lassen sich bis auf 2 bis 3 Proc. verringern, wenn man der Alkalibehandlung ein mehrmaliges Auskochen mit dünner Salzsäure folgen läfst. Die Analyse eines aus Oel oder Factis, Gummi und Schwefel bestehenden Gemisches ist demnach mit folgenden Bestimmungen erledigt: 1. Gesammtschwefelgehalt; 2. Gesammtasche; 3. Gewicht der mit Natronlauge extrahirten Substanz; 4. Schwefelgehalt derselben (auf den ursprünglichen Kautschuk berechnet); 5. Asche derselben (auf den ursprünglichen Kautschuk berechnet); 6. Schwefelgehalt der in Lösung gegangenen Fettsäuren. Bei Bestimmung 3 bringt man stets für die kleine in Lösung gegangene Menge Kautschuk 2,5 Proc. in Abzug. Holde's Methode der Extraction mit Aether-Alkohol läfst sich nur ausführen, wenn es sich um Bestimmungen von Gemischen von Kautschuk und fetten Oelen handelt, nicht aber, wenn geschwefelte Oelsurrogate zugegen sind. Carl Otto Weber[3])

---

[1]) JB. f. 1893, S. 1564. — [2]) Chemikerzeit. 18, 411—412, 442—444. — [3]) JB. f. 1893, S. 1564.

empfiehlt ein Gemisch von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Benzol. Dies soll Fette und Fettsäuren sehr leicht, Kautschuk dagegen gar nicht lösen. Nach den Erfahrungen des Verfassers beträgt die Gummilöslichkeit jedoch 1 : 2500. Zur Bestimmung von Asphalt, der im regenerirten Kautschuk häufig vorkommt, läfst sich Nitrobenzol, das den Kautschuk nicht wie Chloroform und Terpentinöl aufquellen läfst, als Lösungsmittel verwenden. Auch hier sind 1,5 Proc. als Löslichkeitsziffer des unvulcanisirten Kautschuks in Abzug zu bringen. Enthält ein Kautschukgemisch aufser Oelen und Fetten, Factis und Asphalt, die ihm auf die angegebene Weise entzogen werden können, nur noch Kienrufs, so mufs dessen Bestimmung auf dem Wege der organischen Analyse möglich sein, vorausgesetzt, dafs in dem vulcanisirten Kautschuk das Verhältnifs von Kohlenstoff zum Wasserstoff stets dasselbe ist. Zur Trennung des Vulcanisationsschwefels von dem in Form von Sulfiden und Sulfaten vorhandenen wurde früher empfohlen, den vulcanisirten Kautschuk durch Petroleum, in dem er ebenso wie der überschüssige Schwefel vollkommen löslich sei, zu entfernen. Es hat sich jedoch gezeigt, dafs viele besonders stark beschwerte Kautschuksorten sich nicht vollkommen lösen. Man verfährt daher besser so, dafs man den fein geraspelten Kautschuk mit verdünnten Säuren übergiefst, wodurch Sulfide und Carbonate zersetzt und lösliche Salze ausgezogen werden. Es bleibt dann in dem unlöslichen, mit Petroleum zu behandelnden Antheile aufser Vulcanisationsschwefel nur derjenige Schwefel, der an Baryt resp. Blei gebunden ist. Derselbe kann durch Berechnung aus dem ungelösten Bestandtheile bestimmt werden. Zum Schlufs bringt der Verfasser die vollständige Analyse eines schwarzen, für Gummischuhe verwendeten Kautschuks. *Bru.*

Rob. Henriques. Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschuk [1]). — Gegen das vom Verfasser veröffentlichte Verfahren der quantitativen Trennung von Kautschuk, fetten Oelen und Oelsurrogaten sind von Ferry und von Lobry de Bruyn [2]) Bedenken kundgegeben bezüglich der Zuverlässigkeit der Methode, wenn man nicht unterscheide zwischen harzartigen und Säurecharakter zeigenden Bestandtheilen, wie sie sich in geringclassigen Kautschuken vorfinden, und zwischen organischen, bei der Verarbeitnng hinzugefügten Substanzen. Verfasser hat daraufhin seine Methode einer weiteren Prüfung unterzogen und sie als zuverlässig gefunden. Eine Reihe Analysenresultate werden mit-

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 905—906. — [2]) Siehe die vorstehenden Referate.

getheilt und es wird dazu bemerkt, dafs die schlechten Sorten Kautschuk einen verhältnifsmäfsig hohen Aschegehalt zeigten. Diese Aschenbestandtheile sind gröfstentheils Natronsalze von Kautschukharzen, die unlöslich in Wasser sind und durch Mineralsäuren nicht zersetzt werden. *Bru.*

Carl Otto Weber. Ueber die Analyse von Kautschukartikeln [1]). — Die in jedem Rohkautschuk vorkommenden Kautschukharze sind als Oxydationsproducte der Kautschukkohlenwasserstoffe zu betrachten. Die Menge dieser Harze nimmt beim Vulcanisiren in der Hitze zu. Ein Lösungsmittel für dieselben ist das Aceton. In dieses Mittel gehen aufser jenen Harzen noch fette Oele, Harzöle, Mineralöle, sowie freier Schwefel. Auf Grund seiner Versuche und der Arbeiten von Henriques schlägt Verfasser für die Analyse folgendes Schema vor:

I. Extraction mit Aceton im Soxhlet'schen Apparate.
Zehnmalige Heberung.

<table>
<tr><td>Lösung</td><td colspan="5">Rückstand
II. Extraction mit alkoholischem Natron</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Schwefelhaltige Oele aus dem Surrogat. Fette, Oele, Mineralöle, Harzöle, natürliche Harze, Kautschukharze. Beim Vulcanisiren entstehende Harze. Paraffin. Freier Schwefel, gebundener Schwefel</td><td>Lösung</td><td colspan="4">Rückstand
III. Extraction mit kaltem Nitrobenzol</td></tr>
<tr><td>Kautschuksurrogate</td><td>Lösung</td><td colspan="3">Rückstand
IV. Extraction mit siedendem Nitrobenzol</td></tr>
<tr><td></td><td>Asphalt</td><td>Lösung</td><td colspan="2">Rückstand
V. Extraction mit siedendem Wasser</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td>Kautschuk</td><td>Lösung</td><td>Rückstand</td></tr>
<tr><td>Chlor im Surrogat, Schwefel im Surrogat</td><td>Schwefel im Asphalt</td><td>Chlor im Kautschuk, Schwefel im Kautschuk</td><td>Stärkemehl</td><td>Mineralsubstanzen, freier Kohlenstoff, Fasersubstanz, Schwefel in anorganischen Verbindungen</td></tr>
</table>

Die Schwefelbestimmung in den nach dem vorstehenden Schema isolirten Bestandtheilen erfolgt nach den üblichen Methoden.

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 1003—1005, 1040—1041, 1064—1069; Chem. Soc. Ind. J. 13, 476—485.

Reiner, durch siedendes Nitrobenzol isolirter Kautschuk mufs, falls er gut vulcanisirt war, mindestens 2 Proc. Schwefel enthalten. Etwas, was noch fehlt, ist die Analyse einer möglichst grofsen Anzahl zersetzter Kautschukstoffe, deren ursprüngliche Zusammensetzung bekannt ist. Ebenso fehlt noch die Kenntnifs der Ursachen dieser Zersetzung. *Bru.*

Rob. Henriques. Ueber die Vulcanisation des Kautschuks[1]. — Eine zuverlässige Methode zur Trennung des stets im Kautschuk vorhandenen freien Schwefels von dem chemisch gebundenen ist die der Extraction mit alkoholischem Kali. Drei Sorten besten Paragummis wurden mit alkoholischem Kali gekocht. Sie zeigten vor und nach der Behandlung folgenden Schwefelgehalt:

Sorte	*A*	*B*	*C*
Gesammtschwefel	6,44	7,75	8,24
Gebundener Schwefel . .	3,30	1,86	3,39

Schwefelkohlenstoff ist nun ein Lösungsmittel, das freien Schwefel und unvulcanisirte Antheile leicht löst; auf dieser Eigenschaft beruht die Isolirung des vulcanisirten Kautschuks. — Je 10 g Substanz wurden drei Stunden mit 100 g Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, filtrirt, getrocknet, gewogen und ein aliquoter Theil weiter auf gleiche Weise extrahirt; in dem Reste wird der Schwefelgehalt bestimmt. Nach dreimaligem Extrahiren war aller überschüssiger Schwefel entfernt und auch vom unvulcanisirten Gummi nur wenig vorhanden. Die Extracte der ersten zwei Operationen bestanden überwiegend aus Schwefel neben wenig organischen Antheilen, die weiterhin erhaltenen Mengen hatten graues, schwammiges Aussehen, lösten sich leicht in kaltem Petroläther unter Hinterlassung von geringen Mengen Schwefel. Es soll dies darauf hinweisen, dafs beim Lösen des vulcanisirten Kautschuks Dissociation stattfindet. Ein kurzes Erwärmen der Extracte auf 100° genügte, um sie zum gröfsten Theil der eingetretenen Vulcanisation wegen in Petroläther unlöslich zu machen. In den drei erwähnten Sorten Kautschuk wurden an gebundenem Schwefel gefunden:

Sorte	*A*	*B*	*C*
Beim Extrahiren mit alkoholischem Natron . . .	3,30	1,86	3,39
„ „ „ Schwefelkohlenstoff	3,72	1,72	3,59

Der Grund für die Thatsache, dafs der gleiche Kautschuk verschiedene Schwefelmengen chemisch bindet, ist wohl darin zu suchen, dafs verschiedene Additionsproducte von Schwefel und

[1] Chemikerzeit. 18, 701—702.

Kautschuk existiren, denen allen die Eigenschaften vulcanisirter Substanz gemein sind. *Bru.*

Carl Otto Weber. Ueber die Vulcanisation des Kautschuks[1]. — Während die von Henriques[2]) vorgeschlagene Methode zur Extraction des freien Schwefels aus vulcanisirtem Kautschuk mittelst alkoholischer Natronlauge befriedigende Resultate giebt, ist das von ihm befolgte Verfahren zur Trennung des gebundenen und des freien Schwefels nicht einwurfsfrei. Ebenso hält Verfasser die von Henriques angenommene Dissociation beim Lösen des vulcanisirten Kautschuks, sowie die Wiedervereinigung der Dissociationsproducte beim kurzen Erhitzen auf 100° für einen Beobachtungsfehler. — Wie vom Verfasser früher[3]) erwiesen ist, ist der Schwefel in den von ihm beschriebenen Polyprenchlorosulfiden in der Form von Doppelatomen enthalten. Chlorschwefel bildet in nicht zu grofsem Ueberschufs mit Kautschuk bei einer Temperatur unter 25° stets nur das Additionsproduct $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$. In Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Chlorschwefel und bei höherer Temperatur, die in Folge der Reactionswärme bis gegen 45° betragen kann, werden jedoch höher geschwefelte Producte erhalten, die aber nicht mehr als Additionsproducte bezeichnet werden können. Irrthümlich ist es, wenn Henriques die Entstehung des Disulfides, $C_{10}H_{14}S_2$, aus dem Chlorosulfid, $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$, durch Erhitzen desselben mit Kaliumalkoholat für auffällig hält und statt dessen „Wasserstoffaddition" erwartet. Eine solche ist unter diesen Umständen unmöglich. — Da es äufserst schwierig ist, die Einheitlichkeit dargestellter Kautschukderivate zu demonstriren, so hat Verfasser nur Formeln aufgestellt, die sich auf Additionsproducte beziehen, also auf Körper, in denen das ursprüngliche Molekül völlig intact ist. *Bru.*

Rob. Henriques. Ueber die Vulcanisation des Kautschuks[4]). — Der Verfasser wendet sich gegen die Angriffe C. O. Weber's[5]) und stellt fest, dafs er bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorschwefel auf gereinigte Kautschukkohlenwasserstoffe nicht, wie Weber angiebt, eine „*Verbindung*" der Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ erhalten habe, die beim Erhitzen auf höhere Temperatur oder beim Behandeln mit Kaliumalkoholat *das gesammte Chlor* glatt als Salzsäure abspalte und in einen Körper $C_{10}H_{14}S_2$ übergehe, sondern stets Salzsäure abspaltende Producte wechselnder Zu-

---

[1]) Chemikerzeit. 18, 837—838. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Dieser JB., S. 1798 ff. — [4]) Chemikerzeit. 18, 1155—1157. — [5]) Siehe vorstehendes Referat.

sammensetzung, die stets mehr Schwefel als Chlor enthielten und die nicht den Charakter einheitlicher Verbindungen trugen. Im Uebrigen wird Verfasser so lange lediglich analytische Arbeiten bringen, bis eine gröfsere Fülle von Beobachtungen es erlaubt, sichere Schlüsse zu ziehen. *Bru.*

Carl Otto Weber. Ueber die Vulcanisation des Kautschuks[1]). — Verfasser polemisirt gegen Henriques[2]). Es sei ganz unwesentlich, ob Henriques seine Chlorosulfide genau unter denselben Versuchsbedingungen hergestellt habe wie Verfasser. Das höchste bislang bekannte Additionsproduct von Polypren und Chlorschwefel sei der vom Verfasser beschriebene Körper $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$. Durch experimentelle Versuche habe er bewiesen, dafs das Molekulargewicht des Kautschuks *mindestens* $C_{50}H_{80}$ sein müsse. Diese auf chemischem Wege abgeleitete Formel könne jedoch vorläufig nur einen Minimalwerth repräsentiren. Das wirkliche Molekulargewicht des Polyprens könne vielmehr ein Multiplum jener Formel sein. Verfasser geht sodann auf die Einzelheiten der Erwiderung Henriques' ein, ohne principiell Neues zu bringen. *Bru.*

D. Holde. Zur Untersuchung von Kautschukwaaren[3]). — Von Henriques[4]) und von Weber[4]) sind gegen den vom Verfasser gemachten Vorschlag, den Gehalt an fetten Oelen in Kautschukwaaren bei Gegenwart von Surrogaten durch kaltes Extrahiren des zerriebenen Kautschuks mit Aether-Alkohol zu bestimmen, Einwendungen erhoben worden. Der Verfasser giebt die Berechtigung dieser Einwendungen in gewissem Mafse zu, namentlich auch, dafs die Kautschuksurrogate in Aether-Alkohol lösliche Substanzen enthalten, ferner auch, dafs die zugesetzten Oele durch das Vulcanisiren theilweise unlöslich gemacht werden. Für bestimmte Untersuchungen ist jedoch die vom Verfasser vorgeschlagene Methode verwendbar. *Bru.*

Bitterstoffe, Farbstoffe unbekannter Constitution, Gerbstoffe. — Aubry. Einiges über die Zusammensetzung des Hopfens und über das Verhalten des Hopfens zur Würze[5]). — Es werden Analysen von Hopfenarten verschiedener Provenienz mitgetheilt, aus denen die relative Werthlosigkeit des Alkohol- und Wasserextractes für die Werthbeurtheilung des Hopfens

[1]) Chemikerzeit. 18, 1695—1696. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Chemikerzeit. 18, 1905—1906. — [4]) Siehe die vorstehenden Referate. — [5]) Zeitschr. f. d. ges. Brauw. 17, 1—2, 9—10, 17—18; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 531—532.

hervorgeht. Auch die stickstoffhaltigen Bestandtheile werden für die Würze nur geringe Bedeutung haben, da sie kaum in die wässerige Lösung übergehen. Zum Vergleich der Wirkung von unreifen und reifen Hopfen wurde gewöhnlicher und Saazer Hopfen angewandt, welche im Wesentlichen sich ähnlich verhaltende Biere liefern. Sie zeigten keinen Unterschied im Vergährungsgrad oder Zuckergehalt und nur einen geringen Unterschied im Geschmack. *Mg.*

Ed. Donath. Zur Kenntnifs und Prüfung des Campecheholzextracts [1]). — Campecheholzextract, welcher mit Kastanienextract verfälscht ist, wird nur schwierig durch Knochenkohle entfärbt und wird durch Leimlösung stärker gefällt, als unverfälschte Substanz. Reducirt die entfärbte Lösung Fehling'sches Reagens unter Abscheidung von Kupferoxydul, so ist dies ebenfalls ein Anzeichen von Verfälschung mit Kastanienextract. Verfälschung mit Leim giebt sich durch die Erhöhung des Stickstoffgehalts zu erkennen (auf mehr als 0,58 bis 0,78 Proc.). *Mg.*

Ed. Donath. Ueber die Verfälschung und Prüfung des Cochenillecarmins [2]). — Die Cochenille hat Verfasser häufig mit Blei- und Thonerdelacken des Eosins, sowie mit dem Barytlacke des rothen Corallins, des Päonins, verfälscht gefunden. Diese geben beim Erhitzen jedoch nicht den eigenthümlichen Geruch der sich zersetzenden Cochenille nach Proteïnsubstanzen, sondern der Eosinlack riecht nach Brom, der Päoninlack nach Phenol, und der ebenfalls benutzte Barytlack von Biebricher Scharlach hat einen anderen charakteristischen Geruch. Auch die qualitative Analyse der Asche liefert Aufschlüsse. *Mg.*

Adolf Jolles. Ueber die quantitative Bestimmung des Bilirubins in der Galle [3]). — $^1/_{100}$-Normal-Jodlösung verwandelt Bilirubin quantitativ in Biliverdin nach der Gleichung $C_{32}H_{36}N_4O_6 + 4J + 2H_2O = C_{32}H_{36}N_4O_8 + 4HJ$. Das Ende der Reaction erkennt man an der rein grünen Farbe der mit Natriumthiosulfat zurücktitrirten Lösung, sowie an dem charakteristischen Biliverdinspectrum. Auch die bilirubinhaltige Galle von Menschen und Thieren verhält sich wie reines Bilirubin. Der Bilirubingehalt wurde gefunden in Rindergallen zu 0,024 bis 0,047 Proc., in Schweinegallen zu 0,051 bis 0,206 Proc., in Menschengallen zu 0,154 bis 0,262 Proc. *Mg.*

---

[1]) Chemikerzeit. **18**, 277—278. — [2]) Dingl. pol. J. **294**, 188. — [3]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. **32**, 179—180; Ref.: Chem. Centr. **65**, I, 976.

H. R. Procter. Ueber die qualitative Bestimmung von Gerbmaterialien[1]). — Art und Zahl der Gerbstoffe in den Rohmaterialien der Lederbereitung ist noch nicht genügend erforscht, um eigentliche analytische Trennungsverfahren zu ermöglichen. Jedoch lassen sich die betreffenden Gerbstoffe nach ihrem Verhalten zu verschiedenen Reagentien systematisch in kleinere Gruppen trennen und schliefslich einzeln unterscheiden. Verfasser hat sich dieser Aufgabe für etwa 50 Gerbmaterialien durch deren Einreihung in neun Gruppen unterzogen. Er schickt der analytischen Tabelle allgemeine Bemerkungen über die Anwendung der Gruppenreagentien voraus, nach denen die Concentration der Lösungen oft wichtig ist. Die Gerbstofflösungen sollen etwa 0,6 g in 100 ccm enthalten; Bromwasser erzeugt bei tropfenweiser Zugabe bis zum deutlichen Vorwalten besonders mit solchen Gerbstoffen krystallinische oder gelbe bis braune flockige Niederschläge, welche eine grünschwarze Eisenfärbung geben und im Allgemeinen Katechol enthalten. Salpetrige Säure ist vom Verfasser als Reagens auf Gerbstoffe neu vorgeschlagen und wird aus der Mischung der Nitrite mit Gerbstofflösung durch vorsichtiges Zutropfen von $^1/_{10}$-Normalsäure frei gemacht. Die charakteristische Reaction besteht in einem Farbenwechsel von Hellroth zu Purpur und Indigoblau und tritt bei allen Rohstoffen auf, welche Ellagsäure liefern, jedoch weder bei Ellagsäure selbst, noch bei Gallusgerbsäure. Andere Farbenerscheinungen sind nicht verwerthbar. Als Eisenreagens zieht Verfasser dem Chlorid Eisenalaun vor, der leichter als jenes oder Acetat neutral und rein darstellbar und weniger tief gefärbt ist. Kupfersulfat erzeugt in vielen Gerbstofflösungen Niederschläge, in allen bei Gegenwart schwacher organischer Salze; Kupferacetat giebt dementsprechend stets Niederschläge, in denen das Kupfersalz als Ganzes mit Gerbstoff verbunden ist; auf Zusatz von Ammoniumcarbonat entstehen Tannate. Die Kupfersulfat-Niederschläge sind in Ammoniak theils löslich, theils unlöslich, daher können Kupfer-Ammoniumlösungen nicht zu allgemeinen Gerbstoff-Bestimmungsverfahren dienen. Die in Ammoniak löslichen Niederschläge geben meist Lösungen von charakteristischer Farbe. Zinnchlorid-Salzsäure, deren Anwendung Verfasser hier zuerst empfiehlt, giebt in genügendem Ueberschufs in mehreren Fällen nach etwa 10 Minuten hellrothe Färbungen, welche auch noch an gegerbtem Leder beobachtet werden können. Die Anwesenheit von phloroglucol-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 247—260.

haltigen Gerbstoffen erkennt Verfasser aus den Farbenreactionen auf dem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholzspan. Ein ferneres Reagens ist krystallisirtes Natriumsulfit (nicht Sulfid, wie irrthümlich in einer früheren Mittheilung des Verfassers gedruckt war), welches besonders für Valonia-Gerbstoff eine lebhaft purpurrothe Färbung liefert; unterschichtete concentrirte Schwefelsäure und Kalkwasser liefern weitere Anhaltspunkte. Die Haupttrennung der Gruppen geschieht durch Anwendung von Bromwasser, salpetriger Säure und Eisenalaun nach einander, Kupfersulfat und Ammoniak im Ueberschufs liefert bei der gröfsten Abtheilung eine weitere Sonderung. Die in den einzelnen Gruppen zusammengefafsten Stoffe — bis zu zehn an der Zahl — müssen dann durch die weiteren Reagentien unterschieden werden; bei Gemischen ist das Ergebnifs nicht immer eindeutig. *Kw.*

H. R. Procter. Ueber die qualitative Bestimmung der Gerbmaterialien [1]). — Verfasser theilte die Gerbmaterialien hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Eisenalaun und Bromwasser in drei Gruppen ein, nämlich 1. die Catechugerbstoffe, welche mit Bromwasser einen Niederschlag und mit Eisenalaun Grünfärbung geben, 2. die Pyrogallolgerbstoffe, welche mit Bromwasser keinen Niederschlag und mit Eisenalaun Blaufärbung geben, und 3. gemischte und noch nicht definirte Gerbstoffe, welche mit Bromwasser einen Niederschlag, aber mit Eisenalaun Blau- oder Violettfärbung geben. Im Weiteren stellte Verfasser die Reactionen, welche die verschiedenen Gerbmaterialien aufser mit Bromwasser und Eisenalaun auch noch mit ammoniakalischer Kupferlösung, Salpetersäure, Zinnchlorür und Salzsäure, schwefligsaurem Natrium, Schwefelsäure und Kalkwasser geben, sowie auch ihre Fichtenspanreaction in neun verschiedenen Tabellen zusammen. — Hieran anschliefsend beschrieb Verfasser noch einige Abänderungen der zuerst von Simand und Weifs [2]) veröffentlichten *gewichtsanalytischen Methode zur Gerbstoffbestimmung.* *Wt.*

von Schröder. Untersuchung über den Wassergehalt der gebräuchlichsten Gerbmaterialien [3]). — Verfasser machte darauf aufmerksam, dafs es bei den *Gerbmaterialien* am zweckmäfsigsten sei, alle gefundenen Gerbstoffgehalte auf den lufttrockenen Zustand mit ein und demselben für das betreffende Gerbmaterial geltenden durchschnittlichen Wassergehalt zu beziehen. Er

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **13**, 487—493, 494—495. — [2]) Dingl. pol. J. **260**, 564; Chem. Soc. Ind. J. **6**, 94; JB. f. 1886, S. 2179 f. — [3]) Dingl. pol. J. **292**, 284—287.

untersuchte 11 verschiedene Gerbmaterialien auf ihren Wassergehalt, nämlich: Sumach, Algarobilla, Eichenlohe, Myrobalanen, Dividivi, Fichtenlohe, Valonea, Mimosenrinde, Quebrachoholz, Rove und Knoppern und fand die Mittelwerthe ihrer Wassergehalte bei Sumach zu 12,00 Proc., bei Algarobilla zu 12,50 Proc., bei Eichenlohe und Myrobalanen zu 13,00 Proc., bei Dividivi zu 13,50 Proc., bei Fichtenlohe, Valonea, Mimosenrinde und Quebrachoholz zu 14,50 Proc., bei Rove zu 15,00 Proc. und bei Knoppern zu 16,50 Proc. Der *durchschnittliche Wassergehalt* ist nicht nur bei den verschiedenen Gerbmaterialien ungleich und von der Natur des Gerbmaterials abhängig, er wird auch durch die Jahreszeit beeinflufst. Im Laufe des Jahres schwankt der Wassergehalt der Gerbmaterialien rund von 3 bis 5 Proc., und die mittlere Schwankung beträgt in runder Zahl 4 Proc. Deshalb hält Verfasser es für das Zweckmäfsigste, die Gerbstoffgehalte immer nur auf den mittleren Wassergehalt zu beziehen. *Wt.*

von Schröder, A. Bartel und W. Schmitz-Dumont. Ueber Zuckerbestimmung und über die Zuckergehalte der Gerbmaterialien, Gerbextracte, Gerbebrühen, sowie des unbeschwerten lohgaren Leders[1]). — Alle Gerbmaterialien enthalten neben Gerbstoffen eine gewisse Menge von Zucker[2]), welcher Fehling'sche Lösung reducirt und bei der Gährung die für die Schwellung der Häute wichtigen organischen Säuren liefert. Die chemische Natur dieser Zuckerarten ist nicht näher bekannt. Wegen ihres verschiedenen Gehaltes daran besitzen Gerbebrühen aus verschiedenen Materialien eine sehr ungleiche Neigung und Fähigkeit zur Säurebildung. Die Zuckerbestimmung hat daher für die Gerbereipraxis grofses Interesse. Auch werden sowohl Gerbextracte wie Leder, namentlich Riemenleder, zuweilen betrügerischer Weise mit Melasse oder Stärkezucker beschwert. Da in jedem normalen, unbeschwerten lohgaren Leder zuckerartige Stoffe vorhanden sind[3]), so kann nur die quantitative Zuckerbestimmung zur sicheren Unterscheidung des unverfälschten Leders von gezuckertem dienen. I. *Allgemeine Methode.* Nach dem Vorgange von Kohnstein und Simand[4]) zur Ausfällung der Gerbstoffe Magnesia zu benutzen, bewährt sich nicht, weil diese Zucker mit niederschlägt; Bleiessig ist vorzuziehen und der Ueberschufs desselben mit Natriumsulfat zu entfernen. Obwohl

[1]) Dingl. pol. J. 293, 229—237, 252—260, 281—287, 297—304. — [2]) JB. f. 1886, S. 2003; f. 1893, S. 1598. — [3]) JB. f. 1885, S. 1994. — [4]) JB. f. 1892, S. 2623.

das zum Ausfällen der Gerbstoffe dienende Hautpulver keinen Zucker absorbirt und das mit wenig Bleiessig vollständig von Nichtzuckerstoffen befreite Filtrat ohne Fehler zur Zuckerbestimmung verwendet werden kann, wird man diese in der Regel doch in einer besonderen, nur mit Bleiessig behandelten Probe vornehmen. Die Zuckerbestimmung geschieht im Allgemeinen nach Allihn's Angaben, jedoch mit halbstündigem Erhitzen im Wasserbade. Die Resultate werden auf Traubenzucker berechnet, wozu die Verfasser eine neue Tabelle ermittelt haben, da die von Allihn aufgestellte nur für einmaliges Aufkochen gilt. — II. *Specielle Vorschriften für die Zuckerbestimmungen* sind im Original nachzusehen. — III. und IV. *Resultate der Zuckerbestimmungen für feste Gerbmaterialien und Gerbextracte.*

	I.	II.	III.			IV.
	Wasser in Proc.	Gerbende Stoffe in Proc. im Mittel	Zuckergehalt in Procenten			Auf 100 Thle. gerb. Stoffe kommen säurebild. Stoffe
			im Mittel	Minimum	Maximum	
Fichtenloheextracte	44,8	25,0	7,84	4,58	9,44	31,4
Fichtenlohe	14,5	11,6	3,53	2,65	4,47	30,4
Eichenjungrinde[1])	13	10,1	2,65	1,75	3,46	26,2
Dividivi	13,5	41,5	8,39	7,98	8,83	20,2
Algarobilla	13,5	43,0	8,23	6,24	10,49	19,1
Myrobalanen	13	30,0	5,35	3,15	7,05	17,8
Sumach, italienischer	12	28,0	4,53	—	—	16,2
Eichenholzextracte, slavonische	60	28,0	3,07	2,47	3,92	11,0
Kastanienholzextracte, flüssige, normale	60	30,0	2,87	2,61	3,53	9,6
Valonea	14,5	28,8	2,69	1,21	3,57	9,3
Cayotarinde	15	22,0	1,65	—	—	7,5
Trillo der Valoneen	14,5	43,5	2,41	—	—	5,5
Garouille	13	25,0	1,00	0,67	1,51	4,0
Rove	15	29,0	1,13	—	—	3,9
Quebrachoextracte, feste	17	70,0	2,41	1,04	3,80	3,4
Mimosenrinden	14,5	32,0	0,91	0,33	1,57	2,8
Knoppern	16,5	30,0	0,65	0,54	0,71	2,2
Quebrachoholz	14,5	22,0	0,25	0,10	0,65	1,1

[1]) Im Allgemeinen ist in der Eichenjungrinde der Zuckergehalt um so gröfser, je höher der Gerbstoffgehalt. Mit zunehmendem Alter nimmt der Zucker noch mehr als der Gerbstoff ab. Junges Eichenholz enthält wenig Gerbstoff und verhältnifsmäfsig viel Zucker, Altholz mehr Gerbstoff und wenig Zucker.

Die wichtigsten derselben sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt, welche für je 100 Thle. Gerbmaterial den Wassergehalt, sowie den Gehalt an Gerbstoff und an Zucker angiebt. Aufserdem ist der mittlere Zuckergehalt auf je 100 Thle. Gerbstoff berechnet und danach die Reihenfolge der Gerbmaterialien bestimmt. — V. *Zusammensetzung und Zuckergehalt normaler und mit Melasse verfälschter Quebrachoextracte.* Neben dem direct reducirenden Zucker enthält unverfälschtes festes Quebrachoextract noch eine kleine Menge (1,27 Proc. als Rohrzucker berechnet) erst nach der Inversion mit Säuren reducirenden Zucker. In verfälschten Extracten wurden von letzterem 7,98 bis 18,33 Proc. gefunden. — VI. *Beziehungen der Gehalte an gerbenden Stoffen und Zucker für die wichtigsten Gerbmaterialien.* Siehe Tabelle. Neben den Zuckerstoffen können übrigens auch andere der organischen Nichtgerbstoffe an der Säurebildung Antheil nehmen, so dafs bei demselben Gerbmaterial ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung sich zeigen kann, je nachdem es kalt oder heifs ausgelaugt, als Brühe oder Rohmaterial gebraucht wird. — VII. *Ueber Zuckergehalte in Gerbebrühen.* Im Verlauf der Gerbung nimmt in den Brühen der Zucker ab und die Säure zu. — VIII. *Resultate der Zuckerbestimmungen für unbeschwerte lohgare Leder.* Auf entfettetes und 18 Proc. Wasser enthaltendes Leder berechnet wurden im Mittel 0,25 Proc. Zucker, im Maximum 1,4 Proc. gefunden. Bei zuckerbeschwertem Leder schwankten die Werthe von 1,5 bis 16 Proc. *O. H.*

E. Hotter. Die Bestimmung des Gerbstoffes in Obstsäften[1]). — Bei der Bestimmung des Tanningehalts im Obstmost beobachtete Verfasser, dafs der Tanningehalt des Obstmostes beim Lagern zurückgeht. Dieses beruht auf der Abscheidung unlöslicher Tannineiweifsverbindungen. Wird daher das Eiweifs durch Erhitzen coagulirt, so tritt eine Veränderung nicht mehr ein. Soll der wirkliche Tanningehalt von Obst bestimmt werden, so ist Filtriren des Mostes unzulässig, da hierbei Tanninverluste durch die absorbirende Wirkung des Filterpapiers unvermeidlich sind. Es wird dann eine einfache Methode zur Tanninbestimmung im Most beschrieben. *Mg.*

Alkaloide. — Karl Schwickerath. Zur Werthbestimmung von Drogen[2]). — Zur Extraction der Alkaloide wird an Stelle des Aethers eine Mischung von Petroläther mit Chloroform (2:1)

[1]) Chemikerzeit. 18, 1305—1306. — [2]) Pharm. Rundsch. 12, 136—139; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 302—303.

vorgeschlagen. — Die Droge wird zunächst mit der genügenden Menge Wasser durchfeuchtet, hierauf eine bestimmte Menge der Mischung und Ammoniak zugegeben und diese Mischung für einige Stunden kräftig durchgeschüttelt. Die Alkaloide werden vom Petroläther-Chloroform gelöst. Man filtrirt einen bestimmten Theil durch Baumwolle in eine Glasschale, in welche man 10 ccm verdünnte Säure gegeben hat, und verdunstet hierauf Petroläther-Chloroform bei mäfsiger Wärme mit Hülfe eines Luftstromes. Chlorophyll, Wachs, Harz u. s. w. werden an der Oberfläche abgeschieden. Die saure Lösung wird entweder in einen Perforator oder in einen Scheidetrichter gespült, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, alkalisch gemacht und mit Petroläther-Chloroform extrahirt. Scheiden sich krystallinische Alkaloide ab, so giebt man Salzsäure bis zur sauren Reaction zu. Mit Alkali werden die Alkaloide gefällt und aufs Neue perforirt. — Ein reiches Analysenmaterial liefert einen werthvollen Beitrag zur Kenntnifs galenischer Präparate. *L. H.*

H. Beckurts. Werthbestimmung narkotischer Extracte [1]. — Es werden die verschiedenen Methoden zur Werthbestimmung narkotischer Extracte beschrieben und die ihnen noch anhaftenden Mängel hervorgehoben. Um einer alkalischen Lösung das Alkaloid quantitativ zu entziehen, soll man das Extract in einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Wasser lösen, ammoniakalisch machen und dreimal mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausschütteln. Aus den vereinten Chloroformauszügen wird der Alkaloidgehalt acidimetrisch bestimmt. Das Schweissinger'sche Verfahren ist in folgender Modification zu empfehlen: 2 g fein zerriebenen Extractes werden in 8 ccm Wasser und 2 ccm 20 proc. Salmiakgeist gelöst, in eine graduirte, ca. 75 ccm fassende Ausschüttelungsröhre, welche unten einen Glashahn besitzt und mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliefsbar ist, gebracht und mit Chloroformäther (15 + 25) mehrmals geschüttelt. Von der klaren Chloroformätherschicht läfst man 20 ccm = 1 g Extract in ein Kölbchen fliefsen, entfernt das Lösungsmittel durch Destillation, verjagt die Spuren von Ammoniak durch Erhitzen und übergiefst den Rückstand mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure. Nach Erwärmen auf dem Wasserbade wird filtrirt, Kolben und Trichter bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, und das Filtrat mit $^1/_{100}$-Normallauge (Cochenille als Indicator) zurückgemessen. Die verbrauchten Cubikcentimeter des Alkalis von 150 abgezogen

---

[1] Apoth.-Zeitg. 9, 660—662.

und die Differenz mit dem Factor für das betr. Alkaloid multiplicirt, ergiebt die in 1 g des Extractes enthaltene Menge Alkaloid, mit 100 multiplicirt den Procentgehalt. *L. H.*

Gottfr. Liljenström. Weiteres zur Untersuchung von narkotischen Extracten nach van Ledden-Hülsebosch [1]). — Verfasser vertheidigt die Perforirmethode gegen die Angriffe E. Dieterichs und erwähnt, dafs er dieselbe auch mit gutem Erfolge zur Untersuchung der Extracte von *Aconitum tub.*, *Belladonna* und *Conium* benutzt habe. Auch hier wurde mit 5 Proc. Chloroform enthaltendem Aether erschöpft, wodurch sich die Extractionsdauer auf die Hälfte verminderte. *Schr.*

Karl Schwickerath. Perforirmethode van Ledden-Hülsebosch's zur Alkaloidbestimmung [2]). — Verfasser hebt die Vorzüge der Perforirmethode bei Präparaten hervor, die neben Fett und Wachs auch noch Chlorophyll enthalten, und beschreibt eine Modification des Perforirapparates von Baas. Der Apparat des Verfassers unterscheidet sich von letzterem dadurch, dafs die Kühlröhre mit dem Trichterkörper, der das verdichtete Extractionsmittel auf den Grund der zu extrahirenden Flüssigkeit führt, nicht durch einen Kork fest verbunden ist, sondern dafs der Trichter nur bis zu der Stelle reicht, an der beim Baas'schen Apparat sich die Oeffnung für den Austritt der Dämpfe für den Kühler befindet. Der Apparat erlaubt, einen kleinen Streifen Lackmuspapier in die Extractionslösung zu bringen zur Prüfung der Reaction, und gestattet ferner, die über der Extractionslösung stehende Aetherschicht am Ende der Operation durch vorsichtiges Neigen des Apparates noch in das Kölbchen zu bringen. *Schr.*

E. H. Farr und R. Wright. Gravimetrische und volumetrische Methoden zur Bestimmung von Alkaloiden in Alkaloidtincturen [3]). — Der erste Versuch zu einer annähernden Bestimmung von Alkaloiden in galenischen Präparaten wurde von A. B. Lyons gemacht, welcher die Titration der angesäuerten Lösungen mit Mayer's Reagens vorschlug. Die Methode ist indessen sehr ungenau, ebenso wie später von J. U. Lloyd in Vorschlag gebrachte gewichtsanalytische Methoden. 1889 wurden von F. W. Fletcher Vorschriften für Isolirung und gewichtsanalytische Bestimmung von Alkaloiden in Tincturen gegeben. A. H. Allen, R. A. Cripps und C. Caspari empfahlen gegenüber den gravimetrischen Methoden die Titration der rohen Alkaloidlösungen

---

[1]) Pharm. Zeitg. 39, 56; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 522. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 161; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 700. — [3]) Pharm. J. 54, 124—126.

in Chloroform oder Aether mit Salzsäure bei Gegenwart von empfindlichen Indicatoren, wie Methylorange, Jodeosin, Gallëin etc. Verfasser haben Veranlassung genommen, die Brauchbarkeit der titrimetrischen gegenüber den gewichtsanalytischen Verfahren zur Bestimmung der Alkaloide in Tincturen in einer Reihe von Fällen genauer zu prüfen. Sie haben eine Anzahl von Alkaloidtincturen hergestellt und darin 1. nach früher von ihnen angegebenen Methoden die Alkaloide isolirt und gewogen, 2. die Alkaloide aus den Verdampfungsrückständen der Tincturen mit Chloroform extrahirt, die Extracte durch Aufnehmen in Säuren, Alkalisiren und nochmaliges Aufnehmen in Chloroform gereinigt und die Chloroformlösungen zu Titrationen mit $^1/_{20}$-Normal-Salzsäure verwendet, 3. die bei den gravimetrischen Methoden gewonnenen Alkaloide in titrirter Säure im Ueberschufs aufgenommen und mit Barytlösung zurücktitrirt. Als Indicatoren dienten: Methylorange, Brasilienholzextract und in manchen Fällen Jodeosin und Phloxin. Verfasser haben auf diese Weise untersucht die Tincturen von Aconitum, Belladonna, Cinchona, Conium, Colchicum, Gelsemium, Hyoscyamus, Jaborandi, Lobelia, Nux vomica, Opium, Stramonium, Veratrum, und ihre Resultate in einer Tabelle zusammengestellt, die hier in Kürze nicht wiedergegeben werden kann. Die directen titrimetrischen Methoden sind theilweise deshalb unbrauchbar, weil die Tincturen neben den wirksamen, unwirksame basische Stoffe enthalten, so bei Aconitum und Colchicum; bei anderen läfst sich der Endpunkt der Titration nur sehr schwer erkennen, so bei Cinchona. Brauchbare Resultate gaben bei der Titration die Tincturen von Belladonna, Stramonium, Conium, Jaborandi, Lobelia. Verfasser kommen zu dem Schlufs, dafs die volumetrischen Methoden zuweilen als Bestätigung der gravimetrischen Methoden nützlich sind, im Allgemeinen aber die letzteren mehr zu empfehlen seien als die ersteren. *Schr.*

Tanret. Ueber die Kaliumquecksilberjodid- und Jodjodkaliumreagentien [1]. — Kaliumquecksilberjodid und Jodjodkalium stellen werthvolle Erkennungsmittel für zahlreiche Alkaloide Glucoside und Albuminoide dar. Es wird in der vorliegenden Arbeit über die zahlreichen Angaben zur Herstellung geeigneter Lösungen der Reagentien, sowie über die Empfindlichkeit der Reaction und eventuelle Vorsichtsmafsregeln, um Irrthümer zu vermeiden, ausführlich berichtet. Bezüglich der zahlreichen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *Hz.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [5] **28**, 433—441, 490—499.

Ed. Schär. Zur Geschichte des Mayer'schen Alkaloidreagens [Kaliumjodhydrargyrat[1])]. — Mayer's Reagens, eine Lösung von Quecksilberkaliumjodid, ist seit 50 Jahren von Delffs, v. Planta, Duflos, Dragendorff, Groves, Valser u. A. als Gruppenreagens und Fällungsmittel für Alkaloide empfohlen worden. Wie bekannt, besitzen die von verschiedenen Autoren benutzten Lösungsmittel keine gleiche Zusammensetzung. Verfasser geht an der Hand der historischen Kritik der Frage nach, ob das Mayer'sche Reagens den Autornamen beanspruchen darf, oder ob es nicht correcter als Winkler's Reagens benannt werden müsse. F. L. Winkler hat 1830 zuerst eine Verbindung besprochen, die durch Einwirkung von Kaliumquecksilberjodid auf salzsaures Chinin entsteht, dagegen weder analoge Verbindungen der übrigen officinellen Pflanzenalkaloide oder anderer Pflanzenbasen berücksichtigt, noch auch genannte Reagenslösung als Gruppenreagens in Vorschlag gebracht. Erst Valser und F. F. Mayer haben Lösungen von bekanntem Gehalte vorgeschrieben, die, zumal die Mayer'sche Lösung, von den Pharmakopöen übernommen worden sind. Wenn auch einzelne Angaben Mayer's später berichtigt werden mufsten, so bleibt doch die Bezeichnung „Mayer's Reagens" für die Lösung von 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium in 1 Liter Wasser zu Recht bestehen. *Schr.*

C. C. Keller. Mittheilungen über die Werthbestimmungen von Drogen[2]). — *Secale cornutum:* Kobert nennt als wirksame Bestandtheile des Mutterkorns 1. *Ergotinsäure*; dieselbe ist nach Kobert ein stickstoffhaltiges Glycosid, unter dessen Zersetzungsproducten ein physiologisch unwirksames Alkaloid auftritt; 2. *Sphacelinsäure*, ein saures Harz, die Ursache der typhösen und brandigen Mutterkornvergiftung; 3. *Pikrosclerotin*, von Dragendorff und Podwyssotzki entdeckt und von Blumberg bestätigt; 4. *Cornutin*, von Kobert entdeckt, der alleinige Träger der medicinischen Mutterkornwirkung. Tanret stellte ein Mutterkornalkaloid dar, dafs er *Ergotinin* nannte und welches von Kobert als physiologisch unwirksam bezeichnet wurde, was Tanret und viele Aerzte bestritten. Kobert's Angaben über Cornutin blieben aus Mangel an Material lückenhaft. Jedenfalls aber ist der Träger der Wirkung des Mutterkorns ein Alkaloid.

---

[1]) Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 32, 133—140; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 842—843. — [2]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 121—126; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 931—932.

Verfasser suchte sein Alkaloidbestimmungsverfahren bei Mutterkorn anzuwenden. Da jedoch Mutterkorn 18,3 bis 39,6 Proc. eines Oeles enthält und auch Alkaloid in den Aetherextract der Droge übergeht, wählte Verfasser zur Fettextraction Petroläther, der nur geringe Spuren des Alkaloids aufnimmt. Das ölfreie Pulver wird mit Aether und Magnesiamilch geschüttelt, die ätherische Lösung mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der salzsaure Auszug mit Ammoniak und Aether geschüttelt, bis alles Alkaloid ausgeäthert ist, der Aether verdampft, der Rückstand gewogen. Das Mutterkornalkaloid wird auf diese Weise weifs oder nur wenig gelblich und deutlich krystallisirt erhalten. In saurer alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, wird das Alkaloid theilweise unter Abscheidung harziger, bitter schmeckender Massen zersetzt. Die wässerige Lösung des Rückstandes enthält zwar noch unverändertes Alkaloid, schmeckt aber stark bitter. Es ist dies das sog. Pikrosclerotin, das bisher eben so wenig wie Kobert's Cornutin rein erhalten worden ist. Schüttelt man eine schwach saure oder alkalische wässerige Lösung, die Ergotinin und Cornutin enthält, nach Kobert mit Aether aus, so soll nur Ergotinin gelöst werden, während Cornutin erst durch Chloroform oder Essigäther extrahirt wird. Verfasser bestreitet dies: aus saurer Alkaloidlösung werde durch Aether nur sehr wenig, aus alkalischer Lösung dagegen alles Alkaloid extrahirt; allerdings ist das Alkaloid nur wenig löslich in Aether. Fällt man eine concentrirte essigsaure Lösung des Alkaloids durch viel absoluten Alkohol, so entsteht ein Niederschlag, der indessen die nämlichen charakteristischen Reactionen wie das Alkaloid der Lösung zeigt. Es liegt also im Mutterkorn nur ein einziges Alkaloid vor. Das Alkaloid ist schwer löslich in Aether, leicht in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt besonders beim Ansäuern schwach bläulich. Durch Zusatz von Säuren zu der mit Aether verdünnten Chloroformlösung des Alkaloids erhält man neutrale, lichtempfindliche, aber nicht hygroskopische Salze. *Schr.*

C. C. Keller. Mittheilungen über die Werthbestimmungen von Drogen[1]. — *Cornutin:* Die neutralen Salze des Cornutins sind weifse, in Wasser ziemlich leicht, in verdünnten Säuren wenig lösliche Pulver. Durch alle bekannten Alkaloidreagentien wird Cornutin aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt.

---

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. 32, 133—136; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 932; vgl. das vorige Referat.

Cornutin liefert mit concentrirter Schwefelsäure eine schöne, prägnante Farbenreaction: zuerst löst es sich mit hellgelber Farbe; nach einigen Stunden nimmt die Lösung eine beständige, violettblaue Farbe an. Diese Reaction ist von Tanret für das Ergotinin, von Blumberg für das Pikrosclerotin, nicht aber von Kobert für das Cornutin angegeben worden. Auf Zusatz von Eisenchlorid nimmt die schwefelsaure Lösung eine orangerothe, bald in ein tieferes Roth übergehende Färbung mit bläulichgrüner Randzone an. — Sechs verschiedene Handelssorten von *Secale cornutum* ergaben 0,095 bis 0,245 Proc. Alkaloid; die russische Droge war die alkaloidreichste, die schweizerische die alkaloidärmste. Ein zwei Jahre altes Mutterkorn enthielt noch 0,105 Proc. Alkaloid. — Nach den Untersuchungen des Verfassers enthält *Secale cornutum* nur ein Alkaloid. Pikrosclerotin, Ergotinin und Cornutin sind miteinander identisch. Das Alkaloid ist entgegen der bisherigen Annahme ziemlich beständig und läfst sich im unzerkleinerten, richtig aufbewahrten Mutterkorn mindestens ein Jahr lang unverändert erhalten. Für das Alkaloid möchte Verfasser den Namen Cornutin aus praktischen Gründen beibehalten. *Schr.*

D. B. Dott. Prüfung von Opium [1]). — Verfasser findet in der Vorschrift der Pharmakopöe zur Prüfung von Opium Unbequemlichkeiten und Fehler und schlägt folgendes Verfahren vor, welches ihm vorzügliche Resultate ergeben hat: 10 g Opiumpulver werden mit 25 ccm Wasser behandelt und hierzu 1,8 g Baryumchlorid in 12 ccm Wasser gefügt und auf 50 ccm aufgefüllt. Das Baryumchlorid fällt nicht nur die Mekonsäure, sondern auch harzige und sonstige störende Verunreinigungen. Im Filtrat wird das Baryum mittelst Schwefelsäure genau ausgefällt, filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, eingeengt, mit 2 ccm Alkoholäther versetzt und mit Ammoniak im Ueberschufs das Morphin gefällt. Nach dreistündigem Stehen wird der Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, nach dem Trocknen mit Benzol oder Chloroform gewaschen, gewogen und schliefslich noch mit $^1/_{10}$-Normal-Säure titrirt. *Schr.*

David L. Davoll. Irrthümer bei der Untersuchung von Leichen auf Morphin [2]). — Verfasser hat zunächst untersucht, wie grofs das Minimum an Verlust von Morphin ist, wenn man eine gewogene Menge dieses Alkaloids animalischen Geweben bei-

[1]) Pharm. J. Trans. 53, 847—848. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 799—808.

mengt und alsdann herausarbeitet. Z. B. wurden 0,442 g Morphinsulfat einer Leber zugesetzt und das ganze 10 Tage der Fäulnifs überlassen; es konnte alsdann noch die 0,2952 g Sulfat entsprechende Menge Morphin zurückgewonnen werden. Um Irrthümer festzustellen, welche bei den Prüfungen auf Morphin durch Verwechselungen mit Leichenalkaloiden verursacht werden könnten, hat Verfasser folgende Versuche angestellt. Ein Hund wurde getödtet, vergraben und nach 45 Tagen wieder ausgegraben. Die in starker Fäulnifs befindlichen Organe wurden alsdann präparirt und einzeln den verschiedenen Operationen unterworfen, die zur Untersuchung auf Morphin anzuwenden sind. Verfasser beschreibt dieses Extractionsverfahren ausführlich. Auf die hierbei schliefslich gewonnenen Extracte werden die üblichen Morphinreagentien angewendet. Von diesen scheinen Verfasser das Fröhde'sche Reagens, die Le Fort'sche Probe, und das Eisenchlorid die zuverlässigsten zu sein. Ersteres läfst noch 0,01 mg, die beiden letzteren 0,05 mg Morphin erkennen. Parallelversuche mit den obigen Extracten für sich und bei Zugabe von Spuren Morphinsulfat gaben in ersterem Fall negative Resultate. *Schr.*

W. P. Mason und J. W. Bowman. Bemerkung zur Prüfung auf Strychnin [1]). — Verfasser haben die bekannte Farbreaction, welche Strychnin, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit oxydirenden Agentien liefert, auf den relativen Grad der Empfindlichkeit bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel geprüft. Es ergiebt sich, dafs an erster Stelle Braunstein steht, der noch mit 0,01 mg Strychnin eine schwache Färbung zeigt, indessen ist wegen des sehr langsamen Eintritts der Reaction und wegen verschiedener anderer Uebelstände dieses Reagens doch nicht zu empfehlen. An zweiter Stelle steht das Kaliumpermanganat, welches noch 0,015 mg Strychnin erkennen läfst; Irrthümer, die durch die starke Färbung dieses Reagenses selbst verursacht werden, lassen sich vermeiden, wenn man daneben einen blinden Versuch mit reiner Schwefelsäure anstellt. Es folgen sodann Ferricyankali, Kaliumbichromat, Chromsäure, Bleisuperoxyd, und am wenigsten empfindlich ist die galvanische Prüfung von Letheby, bei welcher sich die schwefelsaure Lösung in einer Platinschale befindet, die den positiven Pol einer Batterie bildet; bei Berührung der Säure mit dem negativen Poldraht bildet sich dann sofort die Strychninfärbung aus; die Reaction läfst jedoch 0,3 mg Strychnin nicht mehr erkennen. *Schr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 824—825.

C. Ipsen. Untersuchungen über die Bedingungen des Strychninnachweises bei vorgeschrittener Fäulnifs[1]. — Strychnin circulirt im Blute gelöst. Es ist wahrscheinlich, dafs das Alkaloid nirgends im Körper aufgespeichert wird, sondern sich in den einzelnen Organen nur im Verhältnifs zu ihrem Blutreichthum findet. Bei der Verwesung findet eine Wanderung der Körperflüssigkeiten statt, die zu der extremen cadaverösen Blutleere führt. Es lag die Annahme nahe, dafs in Fällen, in denen die Untersuchung der Organtheile verwesender menschlicher Leichname das Alkaloid nicht ergeben hatte, die Fäulnifstranssudate dasselbe enthielten. Die Versuche des Verfassers bestätigten diese Annahme. *L. H.*

W. A. Noyes. Die Entdeckung von Strychnin in einer ausgegrabenen Leiche[2]. — Eine Anmerkung von T. G. Wormley, dafs Strychnin in Leichen längere Zeit nach dem Tode nicht mehr auffindbar sei, veranlafst Verfasser zu folgender Publication. Verfasser erhielt zur Prüfung Magen, Leber und einen Theil der Eingeweide eines Kindes, welches 308 Tage nach seinem Tode ausgegraben worden war. Das Material wog 505 g; 350 g wurden mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Alkohol schied sich eine ölige Masse (*A*) ab, die von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere wurde concentrirt, mit Natron alkalisch gemacht und mit Chloroform erschöpft. Der Chloroform-Rückstand enthielt ölige, zum Theil flüchtige Basen; um von diesen zu trennen, wurde der Rückstand mit etwas concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und nach dem Neutralisiren mit Chloroform behandelt. Diese Procedur wurde noch zweimal wiederholt; das Strychnin soll dabei nach einer Angabe von Stöhr in eine Sulfosäure übergeführt werden. Der schliefslich sich ergebende Rückstand gab mit Kaliumbichromat die violette, in Roth umschlagende Farbreaction des Strychnins. Die ölige Masse (*A*) wurde durch Schütteln mit Petroläther gereinigt und mit ganz verdünnter Schwefelsäure behandelt. Aus der schwefelsauren Lösung wurde das Strychnin in der oben beschriebenen Weise herausgearbeitet und zwar ergab dieser Theil eine bessere Ausbeute als der erste. Das Strychnin wurde wieder durch die Farbreactionen, den bitteren Geschmack, die Krystallform seines Chromats und die physiologische Wirkung an einem Frosch

---

[1]) Zeitschr. f. ger. Med. 3, VII, 1—23; Ref.: Centralbl. f. Physiol. 8, 168. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 108—110.

identificirt. Die Totalausbeute an Strychnin wurde auf ungefähr 2 mg geschätzt. *Schr.*

Allerton S. Cushman. Ueber Entdeckung und Bestimmung von Strychnin in Leichen [1]). — Die Auffindung und Bestimmung von Strychnin in Leichen bietet besonders dann aufserordentliche Schwierigkeiten, wenn dieselbe erst längere Zeit nach dem Tode erfolgt, und die Symptome und die Dauer der Krankheit unsicher sind. Es erhellt dies schon daraus, dafs bereits Dosen von 32 bis 48 mg Strychnin letal sein können, und die Absorption und Vertheilung des Giftes im Körper sofort nach Eingabe erfolgt. Zudem liegt eine Gefahr in der Möglichkeit der Verwechslung des Strychnins mit den Ptomaïnen. Indessen sind von A. H. Allen und von Noyes [2]) Fälle bekannt gegeben worden, dafs Strychnin in verwesenden Leichen noch 308 Tage und selbst sechs Jahre nach dem Tode nachgewiesen werden konnte. Bei allen in der Literatur befindlichen Angaben über die Trennung des Strychnins ist der quantitativen Bestimmung nur wenig Beachtung geschenkt. Der quantitative Nachweis ist zuweilen aber unerläfslich, um ein gerichtliches Urtheil abzugeben. Gegenüber der gewöhnlichen analytischen Methode, bei der das Strychnin schliefslich durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° von den Extractivstoffen getrennt wird, hat Verfasser folgendes modificirtes Verfahren befolgt: Ein aliquoter Theil des Mageninhalts oder der zerkleinerten Eingeweide wird längere Zeit bei warmer Temperatur mit essigsaurem Wasser behandelt, filtrirt, verdunstet, und der Rückstand mit 80 proc. Alkohol mehrmals extrahirt. Der Trockenrückstand vom Alkohol wird wieder mit wenig essigsaurem Wasser aufgenommen, sorgfältig und erschöpfend mit Essigäther ausgeschüttelt, die wässerige Lösung sodann mit Soda alkalisch gemacht und nun wiederum mit Essigäther ausgeschüttelt. Letzterer hinterläfst das Alkaloid schon nahezu rein. Zur weiteren Reinigung wird es indessen nochmals in verdünnter Essigsäure aufgenommen, mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform-Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand dieser letzteren Ausschüttelung wird als Strychnin gewogen, und es werden damit die Reactionen auf Strychnin ausgeführt. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dafs die Extraction der alkalischen Lösung mit Essigäther quantitativ verläuft, und dafs nach obiger Methode auch bei Gegenwart complexer organischer Substanzen

---

[1]) Chem. News 70, 28—30. — [2]) Vgl. das vorige Referat.

leicht 85 Proc. des vorhandenen Strychnins gewonnen werden können. Verfasser führt sodann noch zwei praktische Fälle an, in denen einer Frau in einem Glase Bier und einem Manne in einem Glase Whisky Strychnin beigebracht worden war und der Tod innerhalb einer Stunde unter typischen Erscheinungen eingetreten war. Im ersteren Fall wurden aus dem 261,3 g betragenden Mageninhalt 0,53 g reines Alkaloid, im zweiten Fall aus 643,6 g Mageninhalt 0,66 g Alkaloid gewonnen. Diese Fälle waren besonders einfach, auch waren keine Antidota angewendet worden. Ist Morphium als Antidoton gebraucht worden, so wird dasselbe wegen seiner geringen Löslichkeit in Aether-Chloroform die Resultate wenig beeinflussen. Argwohnt man die Gegenwart von Ptomaïnen, so wird eine genaue chemische und physiologische Prüfung des Alkaloidrückstandes stattfinden müssen. Verfasser führt eine Reihe solcher qualitativer Prüfungsreactionen an, z. B. die violette, in kirschroth übergehende Färbung beim Versetzen des Strychnins mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, u. a. m. Sehr charakteristisch ist auch der bittere Geschmack auf dem hinteren Theil der Zunge, welcher Strychnin noch in 700000facher Verdünnung erkennen läfst. Was die physiologische Wirkung anbelangt, so genügt die geringe Menge von 0,05 mg Strychnin, um einen Frosch von 25 g Gewicht zu tödten. *Schr.*

Pyrazolgruppe. — F. Schaak. Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins[1]. — Der Verfasser benutzt zu diesem Zwecke die auf der Bildung von Nitrosoantipyrin beruhende Grünfärbung, die eine verdünnte Antipyrinlösung auf Zusatz von Nitrit und Schwefelsäure zeigt. Zum colorimetrischen Vergleiche dient eine 0,08 proc. Antipyrinlösung. *Dd.*

Eiweifskörper, Blut. — A. Grutterink. Esbach's Methode der quantitativen Eiweifsbestimmung[2]. — Diese Methode ist, wie zahlreiche Versuche lehren, durchaus unzuverlässig, selbst wenn die Bestimmung immer bei derselben Temperatur und unter gleichen Bedingungen ausgeführt wird. *Ld.*

L. van Slyke. Bestimmung von Albumin in Kuhmilch[3]. — Fällen des Caseïns durch Essigsäure giebt richtige Resultate, sowohl bei 40° als bei gewöhnlicher Temperatur unter Einleiten von Kohlensäure; man giebt zu 10 ccm Milch 1,5 ccm 10 proc. Essigsäure; sowohl bei Ueberschufs, als bei Mangel an Essigsäure

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 635. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 6, 75—78; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 846. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 16, 712—715; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 232, II, 854.

geht Caseïn ins Filtrat. Milchsäure giebt nur wenig schlechtere Resultate als Essigsäure, Schwefelsäure schlechtere, Salzsäure ganz ungenügende. Die Caseïnbestimmung in saurer Milch ist unsicher, man darf nur tropfenweise Essigsäure zusetzen bis zum Zusammenballen des Niederschlages. Zum Conserviren der Milch für spätere Untersuchung genügt der Zusatz von 1 Thl. Sublimat auf 2000 Thle. Milch. Aus dem caseïnfreien Filtrate wird durch 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen im kochenden Wasserbade das Albumin vollständig gefällt. *Ld.*

Ernst Beckmann. Bestimmung von Gelatine und Eiweiſs neben Pepton [1]). — Formaldehyddämpfe machen *Gelatine*, ohne ihr Aussehen zu verändern, unschmelzbar und unlöslich. Nach 24- bis 36 stündigem Stehen ist die *Formalingelatine* selbst gegen siedendes Wasser beständig. Dagegen werden Gelatinelösungen durch Formalin — eine 40 proc. Lösung von Formaldehyd in Wasser — nicht gefällt; Gelatine wird vielmehr nur unlöslich erhalten durch Abdampfen mit Formaldehyd und kurze Behandlung des Rückstandes mit heiſsem Wasser, durch welches das gleichzeitig entstandene Trioxymethylen entfernt wird. Gegenwart von viel freier Säure verhindert die Vollständigkeit der Abscheidung, Natriumcarbonat ist an sich nicht hinderlich, beeinträchtigt aber die Mitausscheidung von Albumin. Peptone (Paal'sches Glutinpepton, Merck'sches Fleischpepton) werden durch Formalin nicht gefällt, lösliches Eieralbumin und Serumalbumin schon beim Vermischen der Lösungen abgeschieden und bei folgendem Eindunsten völlig unlöslich. Vermittelst Formalin lassen sich demnach Gelatine und Albumin neben Pepton angenähert bestimmen. In einem aliquoten Theile der wässerigen Lösung wird das Eiweiſs durch Säurefällung bestimmt und ein anderer Theil mit Formalin versetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, im Gooch-Tiegel gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Aus dem Filtrate wird das Pepton in bekannter Weise durch Tannin oder Phosphorwolframsäure abgeschieden. 1 g Liebig's Fleischextract, mit fünf Tropfen Formalin behandelt, gab nur 0,005 g unlöslichen Rückstand. Die Methode kann auf die Untersuchung verschiedener Lebensmittel auf Verfälschung mit Gelatine und Albumin Anwendung finden. *Kp.*

A. Denaeyer. Ueber die Zusammensetzung und Analyse der Peptone [2]). — Fleisch, Eier, Milch, Blut liefern bei der peptischen

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 423—425. — [2]) Rev. intern. falsif. 7, 115—117, 127—130; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 929—930, 979—980.

Verdauung die physiologischen Peptone, bei Behandlung mit Wasserdampf unter Druck Pseudopeptone. Diese Producte enthalten noch unorganische Salze, Fett und andere Bestandtheile, das Fleischpepton enthält Leim. Bei unrichtig geleitetem Verdauungsprocesse treten weitere Zersetzungsprocesse auf. Bei der Analyse dieser Peptone wird bestimmt: Das im Wasser Unlösliche, der Wassergehalt, der Aschengehalt, der Gesammtstickstoff, die Lösung wird auf Acidalbumin und nach Ausfällen mit Ammonsulfat auf die Biuretreaction geprüft. In dem durch Fällen von 20 ccm wässeriger Lösung (2 = 10) mit 200 ccm Alkohol entstehenden Niederschlag werden bestimmt: Leim, Albumine, Leimpepton, Albumosen und Acidalbumine, Albuminpepton, anorganische Salze; in der alkoholischen Lösung: Albuminpepton, normale Extractivstoffe, Mineralsalze und Zersetzungsproducte. Leim widersteht der Pepsinverdauung lange. Leimpepton wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt. Albumosen sind in kalt gesättigter Ammonsulfatlösung löslich, werden aber durch bei 50° gesättige vollständig ausgefällt. *Ld.*

Dutto. Zur quantitativen Bestimmung der Peptone[1]). — Durch Kaliumwismuthjodidlösung werden die Peptone vollkommen als schön orangerother Niederschlag gefällt, welcher im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht löslich ist. Nach 12- bis 24stündigem Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Das Wismuth wird in dem Niederschlage als Oxyd oder Metall bestimmt und die Peptonmenge daraus berechnet. 1 g Pepton entspricht 0,141 bis 0,147 g Wismuth. Die Methode ist für alle peptonhaltigen Flüssigkeiten, wie Magensaft, Harn, anwendbar, vorausgesetzt, dafs sie keine Alkaloide enthalten. *Kp.*

Schär. Nachweis von Blut vermittelst Guajactinctur[2]). — Verfasser erklärt zwar die spectralanalytische Untersuchung und die Darstellung von Häminkrystallen als die sichersten Methoden zum Nachweis von Blut und ihre Ausführung in gerichtlichen Fällen für unerläfslich; aber auch die Guajacmethode leistet nach seiner Ansicht werthvolle Dienste, da salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel Guajactinctur schon ohne Zusatz von Terpentinöl bläuen, während beim Nachweise von Blut ein solcher Zusatz nothwendig ist. Die Reaction beruht darauf, dafs Blut, sowie Hämatin Ozon aus ozonisirtem Terpentinöl auf das Guajacharz übertragen, dessen reactionsfähiger Bestandtheil, die Guajacon-

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 636. — [2]) Pharm. Zeitg. 39, 477.

säure, hierdurch gebläut wird. Das Blut behält die Fähigkeit, als Ozonüberträger zu wirken, selbst nachdem es auf 100° erhitzt worden ist; demnach kann diese nicht auf eine Fermentwirkung zurückgeführt werden. Zur Ausführung der Reaction wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit Guajactinctur (1 g Harz in 100 ccm absolutem Alkohol) versetzt und der Niederschlag, welcher Harz und Blut enthält, abfiltrirt. Das Filter sammt Niederschlag wird darauf mit der Hünefeld'schen Mischung geschüttelt; Blaufärbung zeigt die Gegenwart von Blut an, selbst wenn nur geringe Mengen vorhanden sind. Die Mischung besteht aus je 100 g Terpentinöl, Alkohol, Chloroform und je 2 g Eisessig und Wasser. Ein 30 Jahre lang aufbewahrtes Filter gab noch mit der Mischung eine intensive Reaction. Nach einer bisher nicht bekannt gewordenen Beobachtung Schönbein's lassen sich in Wasser nach kräftigem Schütteln mit ozonisirtem Terpentinöl reichliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. *Kp.*

Verschiedene Nahrungs- und Genufsmittel. — Balland. Ueber Fehlerquellen bei der chemischen Analyse der Mehle und die Mittel, sie zu verhüten [1]). — Bei der Untersuchung von Mehl ist es für den Ausfall der Analyse von Wichtigkeit, dafs die Durchschnittsprobe in richtiger Weise entnommen wird. Das Mehl verliert die homogene Beschaffenheit, die es besitzt, wenn es aus der Mühle kommt, sehr bald, sei es durch das Transportiren und Umlagern, sei es durch andere äufsere Ursachen, wie z. B. das Stehen an einem feuchten und warmen Orte. In letzterem Falle kann man bei Mehlen von geringerer Beschaffenheit schon nach einigen Tagen einen deutlichen Unterschied in der Acidität zwischen den Proben aus der Mitte und denjenigen feststellen, welche aus den unmittelbar an den Sackwänden liegenden Theilen des Mehles entnommen waren. Unter Umständen beobachtete Verfasser Differenzen auch im Klebergehalte bis zu 1,5 und 2 Proc. Verfasser fordert daher einheitliche Bestimmungen für die Probeentnahme. *Kp.*

Benno Kohlmann. Ueber polizeiliche Brotuntersuchungen [2]). — Verfasser hat eine Anzahl von Roggenbroten untersucht. Absichtliche Verfälschungen, z. B. solche mit Schwerspath, Gyps, Kreide u. s. f., kommen kaum vor. Auch die Beimischung von billigen Mehlen, wie Mehl aus ausgewachsenem Getreide, Leguminosen- oder gar Kartoffelmehl, ist selten und verräth sich auch schon

---

[1]) Rev. intern. falsif. 7, 146. — [2]) Apoth.-Zeitg. 9, 581.

durch den Geschmack oder sonstige abnorme äufsere Eigenschaften des Brotes. Wesentlich für den Nährwerth des Brotes ist sein Wassergehalt, weil durch mehr oder minder grofse Schwankungen des letzteren der Gehalt an Proteïnen und Kohlehydraten beeinflufst wird. Im Durchschnitt wurden folgende Zahlen ermittelt. Auf die Rinde entfallen 27,30 Proc., auf die Krume 73,36 Proc. des Gesammtgewichtes; der Wassergehalt der Rinde bezw. der Krume bezw. des ganzen Brotes beträgt 19,00 bezw. 46,58 bezw. 39,23 Proc. An Mineralbestandtheilen ergaben sich für die Rinde bezw. die Krume bezw. das ganze Brot 0,67 bezw. 0,50 bezw. 0,55 Proc. Der Säuregehalt der Krume, auf Milchsäure berechnet, betrug im Mittel 0,44 Proc. Die Brote erwiesen sich somit alle, auch in Bezug auf den Wassergehalt, welcher zwischen 36,5 und 42,21 Proc. schwankte, als normal. Der beobachtete niedere Aschengehalt erklärt sich daraus, dafs die Brote ohne einen Zusatz von Kochsalz erbacken wurden. *Kp.*

A. A. Adwujewski. Zum Nachweis des Mutterkorns [1]). — Die zum Nachweis des Mutterkorns empfohlenen Methoden wurden kritisch durchgearbeitet und darauf hin empfichlt Adwujewski zum Nachweis kleiner Mengen nur die Methoden von Rakowitsch und von Hoffmann. Die erstere beruht auf dem verschiedenen specifischen Gewicht des Mehles und Mutterkorns und wird mit einem Gemisch von 24 Thln. Chloroform und 7 Thln. 95 proc. Alkohol ausgeführt; werden bis zu drei Theilstrichen Mutterkorn gefunden, so wird noch das Hoffmann'sche Verfahren angewendet: 10 g Mehl werden mit 20 ccm Aether und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang geschüttelt, darauf wird filtrirt, mit Aether bis zu 25 ccm Filtrat nachgewaschen und diesem 0,5 ccm einer Lösung von Natriumbicarbonat (1 : 14) zugesetzt. Violette Färbung zeigt Mutterkorn an, solches Mehl ist untauglich. *Ld.*

Ulbricht. Nachweis des Mutterkorns in Kleien [2]). — Wenn die Kleie windenden Knöterich (Polygon. Convolvulus L.) enthält, ist die E. Hoffmann'sche Methode zum Nachweis des Mutterkorns unbrauchbar, da dieser eine dem Mutterkorn ähnliche Reaction mit gelblichrothem Farbenton giebt, welcher die Auffindung und quantitative Schätzung des Mutterkorns erschwert oder unmöglich macht. Verfasser hat sich durch Versuche überzeugt, dafs selbst 0,2 Proc. und wahrscheinlich auch noch weniger Mutterkorn mikroskopisch sicher nachweisbar ist, wenn man die Kleie

---

[1]) Russ. Zeitschr. Pharm. 33, 245. — [2]) Landw. Vers.-Stat. Dahme; Chem. Centr. 65, II, 931.

je zwei Stunden auf dem Wasserbade mit 1,25 Proc. Schwefelsäure und ebensolcher Natronlauge, dann kalt mit absolutem Alkohol und Aether behandelt. *L. H.*

Bräutigam und Edelmann. Der chemische Nachweis von Pferdefleisch [1]). — Das Pferdefleisch enthält bis zu 1,07 Proc. Glycogen, während das Fleisch anderer Schlachtthiere höchstens Spuren davon enthält; es wird daher zum Nachweis von Pferdefleisch die Glycogenreaction mit Jod empfohlen. 50 g von dem zu untersuchenden Fleische werden fein zerkleinert und dann mit Wasser oder 3 proc. Kalilauge eine Stunde lang gekocht, die Flüssigkeit colirt, auf das Gewicht des Fleisches eingedampft, nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt, filtrirt und mit Jodwasser überschichtet. Bei Anwesenheit von Pferdefleisch zeigt sich an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ein burgunderrother bis schwach violetter Ring, dessen Intensität von der Menge des vorhandenen Glycogens abhängt. Enthält das Untersuchungsobject Stärkemehl, wie dies oft bei Würsten der Fall ist, so mufs die Stärke vor der Prüfung mit Jod durch Essigsäure ausgefällt werden. Es wurden 90 Fleischproben und Fleischwaaren untersucht, dabei hat sich das Verfahren gut bewährt. Geräucherter Pferdeschinken enthält nur Spuren von Glycogen. In Fleischwaaren, die Semmel enthalten, wirkt das Dextrin, welches ja auch eine Jodreaction zeigt, störend. *Ld.*

Hasterlik. Ein Beitrag zur Untersuchung von Fleischconserven [2]). — Die Erzeugnisse der Conservenindustrie haben noch nicht die verdiente allgemeine Verwendung gefunden, weil das Publicum Mifstrauen gegen dieselben hegt, welches in erster Linie gegen den Ursprung des Fleisches gerichtet ist. Es sind Fälle bekannt geworden, in denen statt Rindfleisch Pferdefleisch verwendet wurde. Für die Untersuchung des Büchsenfleisches auf eine Beimengung von Pferdefleisch zum Rindfleisch existiren bis jetzt keine ausreichenden Methoden, es wurde deshalb das Verhalten des Fettes der beiden Fleischarten studirt und gefunden, dafs die Jodzahl des aus Rindfleisch extrahirten Fettes 49,74 bis 58,45, im Mittel 54,37 ist, während dieselbe für Fett, welches aus Pferdefleisch extrahirt war, 79,71 bis 85,57, im Mittel 82,23 beträgt. Dieses Verhalten wird sich also wohl zum Nachweise von Pferdefleisch verwenden lassen. *Ld.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 60—68; vgl. JB. f. 1893, S. 2261. — [2]) Forschungsber. über Lebensm. 1, 127—129; vgl. JB. f. 1893, S. 2262.

A. von Asbóth. Ueber den Nachweis von Verfälschungen im Himbeersaft[1]). — Der auf Verfälschung zu prüfende Himbeersaft ist mit echtem zu vergleichen. Der echte Saft war immer lichter gefärbt als die untersuchten gefälschten Säfte, die letzteren haben nur schwachen Himbeergeruch und keinen Himbeergeschmack, besonders auffallend ist das nach dem Verdünnen mit Wasser. In der Asche des natürlichen Saftes findet sich Phosphorsäure und Kali. Um zu ermitteln, mit welchem Safte der künstliche Himbeersaft versetzt ist, um ihm die Farbe zu geben, verfährt man wie folgt: 1. Der zu prüfende Saft wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und mit Wasser verdünnt. Echter Himbeersaft wird dadurch braunviolett, Kirschsaft braunroth, Hollunderbeersaft braun, rothe Rübe violett, Pappelmalve braun, Fernambuk roth. 2. Der Saft wird mit Natriumbicarbonatlösung versetzt. Echter Saft wird röthlichviolett, Kirschsaft braunroth, Hollunderbeersaft schmutzig violett, rother Rübensaft hellviolett, Pappelmalve blauviolett, Fernambuk hellroth. 3. Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure werden alle genannten Farbstoffe gelb. 4. Der Saft wird mit Alaunlösung versetzt, mit Ammoniumcarbonat gefällt und filtrirt. Echter Saft giebt eine braungraue, trübe, schwer filtrirbare Flüssigkeit, Kirschsaft braungrauen Niederschlag und sehr helles Filtrat, Hollunderbeersaft grauvioletten Niederschlag und violettrothes Filtrat, rother Rübensaft röthlichlila Niederschlag und rothes Filtrat, Pappelmalve graublauen Niederschlag und braungrünes Filtrat, Fernambuk rothen Niederschlag und rothes Filtrat. Die Bestimmung des Saftes, aus dem der künstlich gefärbte Fruchtsaft bereitet wurde, ist vorläufig nicht möglich, da der charakteristische Fruchtgeschmack durch den beigemischten Himbeeräther verdeckt wird. *Ld.*

A. H. Allen und C. G. Moor. Ueber den Nachweis von extrahirtem Ingwer[2]). — Aus Untersuchungen zahlreicher *Ingwer*proben verschiedenen Herkommens geht hervor, dafs weder die Bestimmung des Gehaltes an löslicher Asche, noch die Bestimmung des Wasserextractes allein ein sicheres Mittel zum Nachweise von bereits extrahirtem Ingwer an die Hand geben, dafs aber die Bestimmung der löslichen Asche neben der des Extractgehaltes wohl diesem Zwecke dienen können. Es sind übrigens noch ausgedehnte Untersuchungen über den genuinen Ingwer nöthig, um sichere Grenzwerthe für dessen Zusammensetzung feststellen zu können. *Ld.*

[1]) Chemikerzeit. 18, 1276—1277. — [2]) Analyst 19, 124—127.

L. Medicus und H. Trillich. Die Methoden der Untersuchung der Kaffeesurrogate [1]). — Für die Ermittelung der einzelnen Bestandtheile, aus denen die Surrogate zusammengesetzt sind, dient die mikroskopische Prüfung, auch in Bezug auf etwaige Anwesenheit von Schimmelpilzen. Die chemische Untersuchung ist auf folgende Bestimmungen zu beschränken: 1. Bestimmung des Wassergehaltes. 2. Bestimmung des in Wasser löslichen und des unlöslichen Antheils. 3. Bestimmung des direct reducirenden Zuckers nach Allihn oder Soxhlet in dem in Wasser löslichen Antheile. 4. Bestimmung der durch Inversion in dem löslichen Antheile entstehenden Kohlenhydrate. 5. Bestimmung des Stickstoffs in den löslichen Stoffen. 6. Bestimmung des Fettes, der Rohfaser, der Asche, des Sandgehaltes der Asche in der ursprünglichen Substanz. 7. Bestimmung des Caffeïngehaltes nach Hilger. Für die Beurtheilung des Nährwerthes kommen nur die bei der gewöhnlichen Methode der Kaffeebereitung in Lösung gehenden, also die wirklich zum Genufs gelangenden Bestandtheile in Betracht. Die Resultate sollen auf Trockensubstanz berechnet werden. Schliefslich geben Verfasser Grenzzahlen für den Sandgehalt der einzelnen Surrogate an und stellen Grundsätze für die Beurtheilung der letzteren auf. *Kp.*

L. Delaye. Nachweis von Kaffeefälschung [2]). — Der zu untersuchende *Kaffee* wird fein gemahlen und in eine mit Wasser gefüllte Flasche geschüttet. Echter Kaffee schwimmt auf dem Wasser und färbt dasselbe nur ganz schwach, während Surrogate das Wasser mehr oder weniger dunkel färben. Der im Wasser etwa untersinkende Theil des Kaffees wird gesammelt, mit siedendem Wasser extrahirt, filtrirt und das mit Thierkohle entfärbte Filtrat in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wird mit Jod auf Cerealienstärke, der andere mit Ferrisalz geprüft. Dunkelblaue Färbung zeigt Eichelkaffee an, Kaffeegerbsäure färbt Ferrisalz nur schmutzig grün. Mineralbestandtheile im Kaffee, welche ebenfalls im Wasser untersinken, werden, wie üblich, untersucht. Auf Vorhandensein von Feigen, Rüben, Cichorien u. s. w. nimmt Verfasser hierbei keine Rücksicht. Bei gerösteten Kaffeesurrogaten tritt übrigens bei der Jodprobe Rothfärbung, welche von Dextrin herrührt, und nicht die Stärkereaction ein. *Wt.*

M. Ripper. Die Bestimmung des Eisengehaltes in Pflanzen-

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 35, 507—508; auch Forschungsber. über Lebensm. 1, 411—415, 415—419. — [2]) Rev. intern. falsif. 7, 183; Ref.: Chem. Centr. 65, II, 463.

und Thieraschen [1]. — Die seither geübte Methode zur Abscheidung und Bestimmung des Eisens in Aschen als Eisenphosphat ist nicht genau und verläfslich; Ripper empfiehlt die mafsanalytische Bestimmung des Eisens, indem das Eisenoxyd der Asche in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Jodkalium versetzt und das frei gemachte Jod mit einer $^1/_{100}$-Normal-Lösung von Natriumthiosulfat gemessen wird. Es sind alle Bedingungen durch Versuche ermittelt worden, unter denen die Methode sehr gute Resultate giebt. Ripper fand mit dieser Methode folgende Eisenmengen:

Aepfelwein	Tabakblätter	Weizenmehl	Weifswein	Rothwein	Fleischpepton
0,026	0,213	0,0044	0,0014	0,0023	0,0156.

Ld.

H. Thoms. Untersuchung von Conservebüchsen [2]. — Verfasser fand bei der Untersuchung verdorbener Spargelconserven an den inneren Wänden der Büchsen, welche zur Aufbewahrung der Conserven gedient hatten, an schadhaften Stellen, an denen die Verzinnung sich losgelöst hatte, bräunlich-schwarze Flecken von Schwefeleisen. Der Schwefel stammte nicht aus dem Eiweifs der Spargel, sondern vielmehr aus dem zur Dichtung des Deckels eingelegten Gummiring, wie besonders angestellte Versuche zeigten. Verfasser empfiehlt daher, den Verschlufs durch Gummiringe zu vermeiden und denselben auf andere Weise, z. B. durch Löthen, zu bewerkstelligen. Das Verderben der Spargel stand mit der Bildung des Schwefeleisens nicht im Zusammenhang, sondern war durch ungenügende Sterilisation verursacht. *Kp.*

F. W. Woll. Neuer Fortschritt in der Futter-Analyse [3]. — Die Bestimmung der Feuchtigkeit soll im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom bei 100° vorgenommen werden, da bei Luftzutritt Oxydation erfolgt. Der Aetherextract wird bestimmt durch Extraction des bei 100° getrockneten Futters mit wasser- und alkoholfreiem Aether im Soxhlet'schen Apparat; Woll empfiehlt, das mit wasserfreiem Kupfersulfat gemengte Futter mit Aether zu extrahiren. Der Aetherextract enthält aufser Fett bisweilen beträchtliche Mengen von Lecithin, Cholesterin, Kohlenwasserstoffen und Farbstoffen. Das Rohproteïn wird berechnet durch Multiplication des nach Kjeldahl gefundenen Stickstoffes mit 6,25. Die Rohfaser wird in Ermangelung einer besseren Methode noch meistens nach der Weender Methode bestimmt. Zur

[1] Chemikerzeit. 18, 133—134. — [2] Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 9, 283. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 16, 174—178.

Bestimmung der Asche wird eine 10 g nicht übersteigende Futtermenge bei dunkler Rothgluth verbrannt, die Rohasche mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt, das Ungelöste vollständig verascht, der Rückstand mit der wässerigen Lösung vereinigt; nach dem Eindampfen und Trocknen wird gewogen. Der stickstofffreie Extract ergiebt sich aus der Differenz. Wenn Zucker, Stärke und Pentosane bestimmt werden könnten, so wäre der Rest als „unbestimmt“ zu bezeichnen, er würde die in allen Futterstoffen enthaltenen, für die Ernährung wenig wichtigen Stoffe umfassen. *Ld.*

L. Grünhut. Ueber Sonnenblumenkuchenmehl [1]). — Im Anschlufs an die Mittheilung von Theodor [2]) berichtet Verfasser über eine von ihm untersuchte Probe Sonnenblumenkuchenmehl, wahrscheinlich russischer Provenienz. Dieselbe enthielt:

	Proc.		Proc.
Wasser	9,81	Rohfaser	14,46
Rohproteïn	35,46	N-freie Extractstoffe	17,65
Rohfett	16,22	(Kohlensäurefreie) Asche	6,40

Verfasser verweist auf die Angaben von E. Wolff in Mentzel's und von Lengerke's landwirthschaftlichem Kalender über die mittlere Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Sonnenblumenkuchen. *Rh.*

A. von Asbóth. Die Analyse der Samenarten [3]). — In Fortsetzung einer früheren Mittheilung über eine Methode zur Analyse der Knollengewächse berichtet Verfasser über die Anwendung dieser Methode zur Analyse der Futterwicke. Das Wasser, die Asche und das Fett wurden in üblicher Weise bestimmt; letzteres wurde mittelst Aethers aus ca. 100 g Wickenmehl in mehreren Portionen extrahirt; das extrahirte Mehl wurde an der Luft getrocknet und zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile angewandt. 5 g des extrahirten Mehls wurden mit einigen Cubikcentimetern 0,1 proc. Kalilauge und ca. 50 ccm Wasser versetzt und das ungelöste wiederholt mit kaltem Wasser angerührt, dann durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter ausgewaschen und nach Waschen mit Alkohol und Aether bei 40° — später bei 110° — getrocknet. Das wässerige Filtrat giebt beim Ansäuern mit Essigsäure Legumin, welches nach dem Auswaschen im Vacuum über Schwefelsäure und endlich bei 110° getrocknet wird; beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich ein Gemisch von Albumin

[1]) Chemikerzeit. 18, 566. — [2]) Dieser JB., S. 885. — [3]) Chemikerzeit. 18, 32.

und ein wenig Legumin aus, welches Gemisch ebenso wie das Legumin behandelt wird. Aus dem Stickstoffgehalt der eingeengten Flüssigkeit wird der Asparagingehalt berechnet. Die in Wasser unlösliche Substanz wird in drei Theile getheilt, welche zur Bestimmung von Stärke, von Stickstoff und von Asche angewandt werden; der Stickstoff wird auf Legumin berechnet. Aus der unlöslichen Substanz kann man durch Differenz die Cellulose berechnen. Die Kohlenhydrate werden in dem mit Aether extrahirten Mehle nach der Barytmethode bestimmt; zieht man den Stärkegehalt von den gefundenen Kohlenhydraten ab, so ergiebt sich der Dextringehalt. Zucker liefs sich in dem Mehle nicht nachweisen. *Cr.*

